



Titre: Électrodéposition de couches minces de phosphure de zinc pour les applications solaires photovoltaïques
Title:

Auteur: Adeline Sok
Author:

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Sok, A. (2017). Électrodéposition de couches minces de phosphure de zinc pour les applications solaires photovoltaïques [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2466/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2466/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉLECTRODÉPOSITION DE COUCHES MINCES DE PHOSPHURE DE ZINC POUR LES
APPLICATIONS SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES

ADELINE SOK

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE CHIMIQUE)

FÉVRIER 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉLECTRODÉPOSITION DE COUCHES MINCES DE PHOSPHURE DE ZINC POUR LES
APPLICATIONS SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES

présenté par : SOK Adeline

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta-Ewa, Doctorat, présidente

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'état., membre et directeur de recherche

Mme BRISARD Gessie, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je remercie le professeur Oumarou Savadogo pour les conseils et le support qu'il m'a donnés tout au long du projet de recherche.

Je voudrais également remercier Kentaro qui m'a aidée de nombreuses fois lors de diverses manipulations expérimentales. Un merci à Jean-Marc Simard pour l'aide qu'il m'a apporté pendant ma maîtrise.

Un grand merci à l'Institut Trottier qui a fait confiance en mes capacités de recherche et m'a accordé une aide financière.

Je remercie également les membres du jury, les professeurs Jolanta Ewa Klemberg-Sapieha et Gessie Brisard d'avoir accepté d'évaluer mon travail, et pour leur apport enrichissant à ce mémoire.

Je voudrais également remercier toute la gang Manon, Wadhah, Benoît, Grégoire, Adrien et Paul pour leur soutien et pour tous les moments de franche rigolade passés en leur compagnie.

Et je voudrais tout particulièrement remercier Adrien qui a été d'un soutien infaillible et sans qui cette aventure au Canada n'aurait pas été si fantastique.

RÉSUMÉ

Les besoins mondiaux en électricité et en particulier les besoins en électricité photovoltaïque vont énormément croître jusqu'en 2050. Aujourd'hui la production de modules PV reste essentiellement basée sur le silicium cristallin et les couches minces. Or, le phosphore de zinc possède de bonnes propriétés pour constituer un panneau photovoltaïque à couches minces : une bande interdite à structure de bande directe et dont la valeur (1,5eV) est située dans la région optimale d'absorption du spectre solaire, ses constituants sont non toxiques et sont aussi très abondants sur terre. De plus, sa préparation par électrodéposition qui est une technique simple et reproductible à grande échelle constituerait un pas important vers sa plus grande commercialisation. Les travaux disponibles dans la littérature présentant l'électrodéposition de phosphore de zinc sont peu nombreux et ne conduisent à des dépôts ne contenant que du zinc mais pas de phosphore.

Ce travail de recherche avait pour objectif l'étude de l'électrodéposition du phosphore de zinc et l'optimisation de ses conditions expérimentales d'électrodéposition. Cette étude s'est effectuée en milieu aqueux et basique, à partir de précurseurs de zinc et de phosphore et d'un additif : la glycine. Dans cette approche il a été considéré que la formation de Zn_3P_2 procède par co-électrodéposition de Zn et de P suivie d'une réaction chimique entre les deux espèces. Dans un premier temps, nous avons étudié l'aspect théorique de l'électrodéposition du phosphore de zinc. Nous nous sommes intéressés à la stabilité thermodynamique du Zn_3P_2 en établissant le diagramme de Pourbaix du système Zn-P-Glycine- H_2O à l'aide du logiciel FACTSAGE pour différentes valeurs du ratio $[\text{Zn}]/([\text{Zn}] + [\text{P}])$ et pour différentes concentrations en glycine. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'électrodéposition du phosphore de zinc à partir de précurseurs de zinc et de phosphore, en milieux aqueux et basique sans glycine. Puis, nous avons étudié cette électrodéposition dans les mêmes conditions expérimentales mais cette fois-ci en présence de glycine. La comparaison de ces deux études nous permettra de tirer des conclusions sur l'influence de la glycine sur l'électrodéposition du phosphore de zinc. Les différentes réactions d'oxydo-réduction se déroulant lors de ces études ont été caractérisées par voltammétrie cyclique. Puis, les positions de ces pics ont été utilisées pour fixer les potentiels de dépôts potentiostatiques. Des dépôts potentiostatiques d'une heure ont ensuite été réalisés pour l'ensemble des échantillons. Ces échantillons ont ensuite été analysés à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive (MEB+EDS) et par diffraction des rayons X (XRD).

ABSTRACT

The global electricity demand and particularly the photovoltaic electricity demand will increase significantly. Today, the production of solar cells is still essentially based on crystalline silicon and thin film solar cells. Yet, zinc phosphide has good photovoltaic properties: a direct band gap of 1,5 eV located at the optimum of conversion for the solar spectrum, a high absorption coefficient, and constituents that are abundant, non-toxic, and inexpensive. Furthermore, electrodeposition is of interest since it is relatively inexpensive, non-pollutant and it is an easily scalable technique. Nevertheless, few studies about the electrodeposition of zinc phosphide are available in the literature and the results of those studies are deposits which only contain zinc and not phosphorus.

The goal of this research project is to study the electrodeposition of zinc phosphide and the optimization of the experimental conditions of this electrodeposition. This study was carried out in a basic aqueous medium and from solutions containing zinc and phosphorus species and an additive: the glycine. In this approach, it is considered that the Zn_3P_2 formation occurs by co-electrodeposition of Zn and P followed by a chemical reaction between the two-electrodeposited species. At first, we studied the theoretical aspect of the electrodeposition of zinc phosphide. We looked at the thermodynamic stability of zinc phosphide using the Pourbaix diagram of the Zn-P-Glycine- H_2O system obtained from the commercial software FACTSAGE, for different values of $[\text{Zn}]/([\text{Zn}] + [\text{P}])$ and for different glycine concentrations. In a second phase, we studied the electrodeposition of zinc phosphide in a basic aqueous medium and from solutions containing zinc and phosphorus species but without glycine. Then, we studied this electrodeposition in the same experimental conditions but with glycine this time. We will compare those two studies and draw conclusions about the influence of glycine on the electrodeposition of zinc phosphide. The different oxidoreduction reactions were characterized by cyclic voltammetry. The peak positions were then used to identify the appropriate potential for the potentiostatic deposition. The samples were produced by potentiostatic depositions. The deposits were characterized by scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy (SEM+EDS) and by X-ray diffraction (XRD).

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXVII
LISTE DES ANNEXES.....	XXVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE	4
2.1 Les types de panneaux solaires existants et l'importance d'en développer des nouveaux.....	4
2.1.1 Modules première génération.....	4
2.1.2 Modules deuxième génération	5
2.1.3 Modules troisième génération	5
2.1.4 Comparaison des différents types de cellules	6
2.2 Propriétés du phosphore de zinc.....	7
2.2.1 Propriétés physiques.....	7
2.2.2 Propriétés optiques	8
2.2.3 Propriétés électroniques	8
2.3 Panneaux solaires à base de phosphore de zinc	8
2.4 Tentative d'électrodéposition de Zn ₃ P ₂	10
2.4.1 Soliman et al. (Soliman et al., 2005)	10
2.4.2 Nose et al. (Nose et al., 2012)	11

2.4.3	Fotsing (Fotsing, 2015)	12
2.4.4	Conclusion.....	13
2.5	Propositions pour résoudre les problèmes rencontrés	13
2.5.1	Réduire la cinétique de formation du zinc en ajoutant des ligands	13
2.5.2	Augmenter la cinétique de formation du phosphore	19
2.5.3	Limiter la formation de dihydrogène	21
2.5.4	Agitation du milieu.....	21
2.5.5	Jouer avec la température	22
2.6	Stabilité du FTO	22
CHAPITRE 3 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA FABRICATION DU PHOSPHURE DE ZINC PAR ÉLECTRODÉPOSITION.....		23
3.1	Systèmes Zn- H₂O et P- H₂O	23
3.2	Système Zn-P-H ₂ O	25
3.3	Système Zn-Glycine- H₂O	29
CHAPITRE 4 EXPÉRIMENTATION		38
4.1	Protocole expérimental.....	38
4.2	Techniques utilisées	40
4.2.1	Voltammétrie cyclique	40
4.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB)	41
4.2.3	Analyse dispersive en énergie (EDS).....	43
4.2.4	Diffraction X (XRD)	44
CHAPITRE 5 RESULTATS ET ANALYSE.....		46
5.1	Étude de l'électrodéposition sans glycine	46
5.1.1	Voltammétrie cyclique	46

5.1.2	Identification des réactions de réduction après expérience potentiostatique grâce à la caractérisation MEB+EDS des dépôts obtenus.....	51
5.1.3	Conclusion.....	55
5.2	Étude de l'électrodéposition avec glycine.....	55
5.2.1	Voltammétrie cyclique	56
5.2.2	Identification des réactions de réduction après expérience potentiostatique grâce aux caractérisation MEB+EDS et XRD des dépôts obtenus.....	68
CHAPITRE 6	DISCUSSION	87
6.1	Incertitudes de mesure.....	87
6.2	Effet du rajout de l'additif glycine	88
CHAPITRE 7	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	91
BIBLIOGRAPHIE	93
ANNEXE A	- SPECTRES QUALITATIFS OBTENUS PAR EDS	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Différents protocoles expérimentaux de voltammétrie cyclique utilisés	12
Tableau 2.2: Classification des acides et bases durs et mous (selon Pearson) (Kettle, 1999)	15
Tableau 3.1: Liste des différentes situations pour lesquelles un diagramme E-pH est tracé	30
Tableau 3.2: Tableau récapitulant les six cas et les valeurs [Glycine non complexée] et p[Glycine non complexée]	30
Tableau 3.3: Récapitulatif des valeurs limites de pH a, b, c, d et e pour les scénarios 1 à 6	31
Tableau 3.4: Organigramme préparatoire pour le tracé du diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H ₂ O	31
Tableau 3.5 : Valeurs de E_f en fonction de la concentration en zinc	32
Tableau 3.6 : Valeur des potentiels d'équilibre pour le couple $Zn(GH\pm)_2 + /Zn$ à pH=9 pour les différents scénarios.....	37
Tableau 4.1: Liste d'expériences menées sans glycine	39
Tableau 4.2: Liste d'expériences menées en présence de glycine	39
Tableau 5.1: Liste récapitulant la présence de pics de phosphore et de zinc dans les spectres MEB + EDS obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V	68
Tableau 5.2: Liste récapitulant la présence de pics de phosphore et de zinc dans les spectres MEB + EDS obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V et après recuit	73
Tableau 5.3 : Listes des pics des spectres XRD obtenus pour les dépôts 2, 4, 8, 13, 17, 18, 21 et 23 (voir Tableau 5.2). Les lignes en jaune représentent les pics associés au FTO.	84
Tableau 6.1: Récapitulatif des cas où les pics caractérisant les atomes de zinc et de phosphore sont identifiables dans les spectres MEB-EDS	89

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Vue générale de la structure du phosphure de zinc (les plus grosses sphères représentent P, les plus petites représentent les atomes de Zn).....	7
Figure 2.2: Évolution de l'énergie potentielle en fonction des coordonnées de réaction	17
Figure 2.3: Schéma de la glycine	18
Figure 2.4: Adsorption de l'additif sur le substrat	19
Figure 2.5: Adsorption réactive de l'additif sur le substrat.....	20
Figure 3.1: Diagramme de Pourbaix du système Zn – H ₂ O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [Zn] = 0,01 M.....	23
Figure 3.2: Diagramme de Pourbaix du système P – H ₂ O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [P] = 0,01 M en considérant PH ₃	24
Figure 3.3: Diagramme de Pourbaix du système P – H ₂ O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [P] = 0,01 M en ne considérant pas PH ₃	25
Figure 3.4: Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H ₂ O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et $0,333 < [Zn]/[Zn+P] < 0,6$	26
Figure 3.5: Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H ₂ O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et $[Zn]/[Zn+P] < 0,333$	27
Figure 3.6: Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H ₂ O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et $0,6 < [Zn]/([Zn]+[P]) < 1$	28
Figure 3.7: Diagramme de prédominance de la glycine.....	29
Figure 3.8: Schéma des espèces GH ₂ +, GH ± et G –.....	29
Figure 3.9: Diagramme de prédominance de Zn(II) en présence de glycine avec L' = GH ± (Ortiz-Aparicio et al., 2007).....	30
Figure 3.10: Diagramme de prédominance de Zn(II) pour une concentration en glycine fixée	31
Figure 3.11: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H ₂ O dans le scénario n°1	34
Figure 3.12: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H ₂ O dans le scénario n°2	34

Figure 3.13: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H ₂ O dans le scénario n°3	35
Figure 3.14: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H ₂ O dans le scénario n°4	35
Figure 3.15: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H ₂ O dans le scénario n°5	36
Figure 3.16: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H ₂ O dans le scénario n°6	36
Figure 4.1: Schéma d'un montage à trois électrodes	39
Figure 4.2: Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon	43
Figure 4.3: Schéma de principe de la diffraction X (condition de Bragg pour l'obtention d'interférence constructives)	45
Figure 5.1: Voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites, sans glycine, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 1 - voir Tableau 4.1).....	47
Figure 5.2: Voltammétrie cyclique pour $-1,1V < E$, sans glycine, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 1 - voir Tableau 4.1).....	47
Figure 5.3: Voltammétrie cyclique pour $-1,1V < E$, sans glycine, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 2 - voir Tableau 4.1).....	48
Figure 5.4: Voltammétrie cyclique pour $-0,9V < E$, sans glycine, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 3 - voir Tableau 4.1).....	48
Figure 5.5: Voltammétrie cyclique pour $-0,9V < E$, sans glycine, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 4 - voir Tableau 4.1).....	49
Figure 5.6: Voltammétrie cyclique pour $-0,9V < E$, sans glycine, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 5 - voir Tableau 4.1).....	49
Figure 5.7: Voltammétrie cyclique pour différentes expériences du Tableau 4.1	50
Figure 5.8: Voltammétrie cyclique pour une vitesse de balayage = 100 mV/s et pour $-0,9V < E$, sans glycine, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 4 - voir Tableau 4.1).....	50
Figure 5.9: Photos de l'électrode de travail après le dépôt potentiostatique d'une heure à $-0,8V$ vs ESH à 25°C. Photos disposées dans l'ordre croissant des expériences 1 à 5 du Tableau 4.1	51

- Figure 5.10: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 10$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 1 - voir Tableau 4.1)52
- Figure 5.11: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 5$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.1)52
- Figure 5.12: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 1$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 3 - voir Tableau 4.1)53
- Figure 5.13: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 4 - voir Tableau 4.1)53
- Figure 5.14: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,1$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 5 - voir Tableau 4.1)54
- Figure 5.15: Voltammogramme cyclique pour $-1,1\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10\text{ mv/s}$ (Expérience 2 – voir Tableau 4.2) présentant plusieurs cycles. Plus la hauteur du pic est élevée, plus le numéro du cycle est bas.....57
- Figure 5.16: Voltammogramme cyclique pour $-1,2\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10\text{ mv/s}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.2) présentant plusieurs cycles. Plus la hauteur du pic est élevée, plus le numéro du cycle est bas.....58
- Figure 5.17: Voltammogramme cyclique pour $-1,3\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10\text{ mv/s}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.2) présentant plusieurs cycles. Plus la hauteur du pic est élevée, plus le numéro du cycle est bas.....58
- Figure 5.18: Voltammogramme cyclique pour $-1,4\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10\text{ mv/s}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.2) présentant plusieurs cycles. Plus la hauteur du pic est élevée, plus le numéro du cycle est bas.....59

Figure 5.19: Voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage, $-1,1V < E$, $[glycine] = 0,5M$, $[Zn]/[P] = 0,2$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 2 - voir Tableau 4.2).....	59
Figure 5.20: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 0,5M$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s	60
Figure 5.21: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 0,5M$, $[Zn] = 0,1M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s	60
Figure 5.22: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 1M$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s	61
Figure 5.23: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 1M$, $[Zn] = 0,1M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s	61
Figure 5.24: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 2M$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s	62
Figure 5.25: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 2M$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s	62
Figure 5.26: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 0,1$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	63
Figure 5.27: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 0,2$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	63
Figure 5.28: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 0,5$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	64
Figure 5.29: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 1$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	64
Figure 5.30: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 5$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	65
Figure 5.31: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 10$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	65

Figure 5.32: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 0.5$, 1,1V < E, $[Zn] = 0.1M$, $[NaCl] = 0.5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	66
Figure 5.33: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 1$, 1,1V < E, $[Zn] = 0.1M$, $[NaCl] = 0.5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	66
Figure 5.34: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 5$, 1,1V < E, $[Zn] = 0.1M$, $[NaCl] = 0.5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	67
Figure 5.35: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 10$, 1,1V < E, $[Zn] = 0.1M$, $[NaCl] = 0.5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s.....	67
Figure 5.36: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu m \times 100\ \mu m$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, $[glycine] = 0.5M$, $[Zn] = 0.01M$, $[Zn]/[P] = 0.2$, $[NaCl] = 0.5M$ (Expérience 2 - voir Tableau 5.1).....	70
Figure 5.37: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu m \times 100\ \mu m$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, $[glycine] = 0.5M$, $[Zn] = 0.01M$, $[Zn]/[P] = 0.2$, $[NaCl] = 0.5M$ (Expérience 2 - voir Tableau 5.1).....	70
Figure 5.38: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu m \times 100\ \mu m$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, $[glycine] = 0.5M$, $[Zn] = 0.01M$, $[Zn]/[P] = 1$, $[NaCl] = 0.5M$ (Expérience 4 - voir Tableau 5.1).....	71
Figure 5.39: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu m \times 100\ \mu m$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, $[glycine] = 0.5M$, $[Zn] = 0.01M$, $[Zn]/[P] = 1$, $[NaCl] = 0.5M$ (Expérience 4 - voir Tableau 5.1).....	71
Figure 5.40: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu m \times 100\ \mu m$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, $[glycine] = 0.5M$, $[Zn] = 0.1M$, $[Zn]/[P] = 1$, $[NaCl] = 0.5M$ (Expérience 8 - voir Tableau 5.1)	72

- Figure 5.41: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 8 - voir Tableau 5.1)72
- Figure 5.42: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 9 - voir Tableau 5.1)73
- Figure 5.43: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 1 – voir Tableau 5.2).....75
- Figure 5.44: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 1 – voir Tableau 5.2).....75
- Figure 5.45: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 4 – voir Tableau 5.2).....76
- Figure 5.46: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 4 – voir Tableau 5.2).....76
- Figure 5.47 : Spectres XRD obtenus dans l'article (Mobarok et al., 2014) pour une phase pure et cristalline de nanoparticules de phosphure de zinc de taille moyenne : a) 4nm, b) 6nm et c)15nm.....78

Figure 5.48 : Spectre XRD obtenu dans l'article (Yang et al., 2007) pour une phase pure et cristalline de nanoparticules de phosphure de zinc, le spectre rouge étant le spectre simulé d'une poudre de phosphure de zinc standard	79
Figure 5.49 : Diffractogramme obtenu en angle rasant d'une plaque de FTO après recuit	79
Figure 5.50 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 2 (voir Tableau 5.2).....	80
Figure 5.51 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 4 (voir Tableau 5.2).....	80
Figure 5.52 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 8 (voir Tableau 5.2).....	81
Figure 5.53 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 13 (voir Tableau 5.2).....	81
Figure 5.54 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 17 (voir Tableau 5.2).....	82
Figure 5.55 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 18 (voir Tableau 5.2).....	82
Figure 5.56 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 21 (voir Tableau 5.2).....	83
Figure 5.57 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 23 (voir Tableau 5.2).....	83
Figure 5.58 : Diffractogramme de référence du phosphure de zinc obtenu à partir du logiciel Panalytical X'pert Highscore Plus	85
Figure 5.59: Diffractogramme de référence du phosphore obtenu à partir du logiciel Panalytical X'pert Highscore Plus	85
Figure 5.60: Diffractogramme regroupant les diffractogrammes de poudres de Zn et ZnO	86
Figure 7.1 : Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,	

- [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 1 – voir Tableau 5.1).....96
- Figure 7.2: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 1 - voir Tableau 5.1).....96
- Figure 7.3: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 3 - voir Tableau 5.1).....97
- Figure 7.4: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 3 - voir Tableau 5.1).....97
- Figure 7.5: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 5 - voir Tableau 5.1).....98
- Figure 7.6: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 5 - voir Tableau 5.1).....98
- Figure 7.7: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 6 - voir Tableau 5.1).....99
- Figure 7.8: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,

[glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 6 - voir Tableau 5.1).....	99
Figure 7.9: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 7 - voir Tableau 5.1).....	100
Figure 7.10: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 7 - voir Tableau 5.1).....	100
Figure 7.11: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 10 - voir Tableau 5.1).....	101
Figure 7.12: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 11 - voir Tableau 5.1).....	101
Figure 7.13: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 11 - voir Tableau 5.1).....	102
Figure 7.14: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 12 - voir Tableau 5.1).....	102
Figure 7.15: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,	

- [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 12 - voir Tableau 5.1).....103
- Figure 7.16: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 14 - voir Tableau 5.1).....103
- Figure 7.17: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 14 - voir Tableau 5.1).....104
- Figure 7.18: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 16 - voir Tableau 5.1).....104
- Figure 7.19: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 16 - voir Tableau 5.1).....105
- Figure 7.20: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 20 - voir Tableau 5.1).....105
- Figure 7.21: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 24 - voir Tableau 5.1).....106
- Figure 7.22: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,

[glycine] = 2M, [Zn] = 0.01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 24 - voir Tableau 5.1).....	106
Figure 7.23: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 25 - voir Tableau 5.1).....	107
Figure 7.24: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 25 - voir Tableau 5.1).....	107
Figure 7.25: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 27 - voir Tableau 5.1).....	108
Figure 7.26: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 28 - voir Tableau 5.1).....	108
Figure 7.27: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 29 - voir Tableau 5.1).....	109
Figure 7.28: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 30 – voir Tableau 5.1).....	109
Figure 7.29: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,	

[glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 13 - voir Tableau 5.1).....	110
Figure 7.30: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 13 - voir Tableau 5.1).....	110
Figure 7.31: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 15 - voir Tableau 5.1).....	111
Figure 7.32: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 15 - voir Tableau 5.1).....	111
Figure 7.33: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 17 - voir Tableau 5.1).....	112
Figure 7.34: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 17 - voir Tableau 5.1).....	112
Figure 7.35: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 18 - voir Tableau 5.1).....	113
Figure 7.36: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,	

[glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 19 - voir Tableau 5.1)
 113

Figure 7.37: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 21 - voir Tableau 5.1)..... 114

Figure 7.38: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 21 - voir Tableau 5.1)..... 114

Figure 7.39: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 22 - voir Tableau 5.1)..... 115

Figure 7.40: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 22 - voir Tableau 5.1)..... 115

Figure 7.41: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 23 - voir Tableau 5.1)..... 116

Figure 7.42: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 23 - voir Tableau 5.1)..... 116

Figure 7.43: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,

- [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 26 - voir Tableau 5.1)..... 117
- Figure 7.44: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 26 - voir Tableau 5.1)..... 117
- Figure 7.45: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 7 – voir Tableau 5.2)..... 118
- Figure 7.46: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 12 – voir Tableau 5.2)..... 118
- Figure 7.47: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 12 – voir Tableau 5.2)..... 119
- Figure 7.48: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 14 – voir Tableau 5.2)..... 119
- Figure 7.49: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 14 – voir Tableau 5.2)..... 120
- Figure 7.50: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,

[glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 19 – voir Tableau 5.2)
 120

Figure 7.51: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 22 – voir Tableau 5.2)..... 121

Figure 7.52: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 22 – voir Tableau 5.2)..... 121

Figure 7.53: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 29 – voir Tableau 5.2)
 122

Figure 7.54: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 29 – voir Tableau 5.2)
 122

Figure 7.55: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 8 – voir Tableau 5.2)..... 123

Figure 7.56: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 8 – voir Tableau 5.2)..... 123

Figure 7.57: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,

[glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 13 – voir Tableau 5.2)..... 124

Figure 7.58: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 13 – voir Tableau 5.2)..... 124

Figure 7.59: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 17 – voir Tableau 5.2)..... 125

Figure 7.60: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 17 – voir Tableau 5.2)..... 125

Figure 7.61: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 18 – voir Tableau 5.2) 126

Figure 7.62: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 18 – voir Tableau 5.2) 126

Figure 7.63: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 21 – voir Tableau 5.2)..... 127

Figure 7.64: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V,

[glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 21 – voir Tableau 5.2)..... 127

Figure 7.65: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 23 – voir Tableau 5.2)..... 128

Figure 7.66: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 2 – voir Tableau 5.2)..... 129

Figure 7.67: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 2 – voir Tableau 5.2)..... 129

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique, les sigles et abréviations utilisés dans le mémoire ou la thèse ainsi que leur signification. En voici quelques exemples :

a-Si	Silicium amorphe
AIE	Agence Internationale de l'Énergie
c-Si	Silicium cristallin
COP 21	21 ^{ème} conférence des parties
DSCC	Cellules solaires à colorants organiques
ECS	Électrode au calomel saturée en chlorure de potassium
EDS	Spectroscopie d'énergie dispersive ou Energy dispersive spectroscopy
ERH	Électrode réversible à hydrogène
ESH	Électrode standard à hydrogène
FTO	Fluorine doped Tin Oxide
ITO	Indium Tin Oxide
LCOE	Levelized cost of energy
mc-Si	Silicium multi-cristallin
MEB	Microscopie électronique à balayage couplée
OPV	Cellules solaires organiques
PV	Photovoltaïque
SEM	Scanning electron microscopy
sc-Si	Silicium monocristallin
TCO	Oxydes transparents et conducteurs
XRD	Diffraction des rayons X ou X-ray diffraction

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Spectres qualitatifs obtenus par EDS	113
---	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Selon l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), la consommation d'électricité dans le monde devrait augmenter de 75 % entre 2007 et 2030. Il est donc essentiel de trouver des dispositifs énergétiques qui permettront d'assurer cette augmentation de consommation d'énergie. (Energies, 2015)

De plus, aujourd'hui, plus de 40% des émissions de gaz à effet de serre proviennent de la production électrique. En effet, les combustibles fossiles représentent la part majeure du mix énergétique actuel mondial. Or, les accords de Paris écrits pendant la COP 21 ont pour objectif de stabiliser le réchauffement climatique dû aux activités humaines à la surface de la Terre « nettement en dessous » de 2°C d'ici à 2100 par rapport à la température de l'ère préindustrielle (période de référence 1861-1880) et de poursuivre les efforts pour limiter ce réchauffement à 1,5°C (IEA, 2014). Il est donc impératif de subvenir à cette hausse de consommation d'électricité avec des dispositifs énergétiques qui émettent très peu d'émissions de gaz à effet de serre. Le solaire photovoltaïque est une technologie qui permet de subvenir à cette hausse et qui n'émet pas d'émissions de gaz à effet de serre. Plusieurs décisions gouvernementales et besoins ont poussé à un développement rapide et intense du solaire photovoltaïque :

- Décision du gouvernement allemand de sortir du nucléaire après la catastrophe de Fukushima, ce qui conduit l'Allemagne à être le pays avec la plus grande capacité photovoltaïque du monde
- Décision du gouvernement chinois de développer et d'investir massivement dans le solaire photovoltaïque afin de réduire de la part d'électricité produite au charbon
- Nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre
- Besoins en électricité en Afrique, Asie du Sud-est et en Amérique latine.

Porté en Asie par la Chine et le Japon, en Amérique du nord par les États-Unis, et en Europe par l'Allemagne, le solaire photovoltaïque est promis à un très fort développement. En 2013, la capacité photovoltaïque mondiale était de 135GW. L'Allemagne est le premier pays solaire du monde avec 36GW, suivie par la Chine et le Japon. Chaque année, la capacité photovoltaïque mondiale augmente énormément, la progression est chiffrée à 35%. Elle est ralentie en Europe mais est de plus en plus importante en Chine, au Japon, aux États-Unis et dans plusieurs pays en

développement (Chili, Afrique du Sud, Asie du Sud-est) (Energies, 2015). Des analystes se sont attelés à faire des projections au-delà de 20 ans. Les plus optimistes envisagent une capacité mondiale de 2000GW en 2035 et de 12000GW dans 50 ans. Dans cet horizon, le solaire photovoltaïque représenterait 30% de la production électrique mondiale. Il est donc important de chercher à optimiser et à innover la technologie du solaire photovoltaïque afin qu'elle soit capable d'assurer au mieux cette part de la production électrique mondiale.

La production de modules PV reste essentiellement basée en 2012 sur le silicium cristallin (88%) et les couches minces (silicium amorphe, Cuivre Indium Sélénium, Cuivre Galium Indium Sélénium, Tellure de cadmium, etc.) (12%). Le phosphure de zinc (Zn_3P_2) qui n'est aujourd'hui pas encore disponible sur le marché du PV peut potentiellement être fabriqué par couche mince par électrodéposition. Le phosphure de zinc possède effectivement une bande interdite à structure de bande directe et dont la valeur (1,5eV) est située dans la région optimale d'absorption du spectre solaire, ce qui correspond un rendement théorique de conversion de la lumière en électricité d'environ 35%. Ses constituants sont non toxiques comparativement à d'autres semi-conducteurs (CdTe , CuInSe_2 , CuGaInSe_2) impliqués dans la fabrication des couches minces de PV. Ils sont aussi très abondants sur terre, en particulier au Québec qui est un grand producteur de zinc et dans les provinces de l'ouest du pays qui possèdent de grandes réserves de phosphore. Il serait donc très intéressant de le fabriquer en couches minces par électrodéposition pour les applications photovoltaïques.

Les travaux disponibles dans la littérature montrent des résultats contradictoires sur l'obtention du dépôt de Zn_3P_2 par électrodéposition. Soliman et al (Soliman, Kashyout, Osman, & El-Gamal, 2005) observent l'obtention de Zn_3P_2 alors que l'article de Nose et al (Nose, Hosokawa, Uda, & Awakura, 2012) remet en cause cette observation car elle serait limitée par la cinétique rapide du zinc et par la cinétique lente du phosphore. En revanche, dans les travaux de Fotsing et Savadogo (Fotsing, 2015), les produits formés lors de l'électrodéposition pouvant correspondre à la formation de Zn_3P_2 ont été observés autour de -1,3V vs ESH sur un support de verre conducteur FTO. Cependant les résultats ont également montré que l'obtention d'une couche homogène du matériau semble être limitée par l'excès de zinc dans le dépôt par rapport au phosphore dont la cinétique de

dépôt est plus lente. L'ensemble de ces résultats montre qu'il est raisonnable de penser pouvoir faire l'électrodéposition de Zn_3P_2 sur le cuivre ou le FTO si on optimise les conditions expérimentales de préparation de surface des supports et des cinétiques de dépôts du zinc et du phosphore.

Il faudra pour cela optimiser les conditions expérimentales d'électrodéposition du phosphore de zinc. L'un des problèmes majeurs rencontrés lors de ces expériences est la cinétique de déposition très lente du phosphore par rapport à celle du zinc. Il sera donc important de trouver des solutions pour ralentir la cinétique de déposition du zinc ou d'augmenter celle du phosphore. Les conditions d'obtention d'un dépôt sont d'abord étudiées de façon théorique à partir des diagrammes de Pourbaix, et ensuite observées en pratique par voltammétrie cyclique.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Les types de panneaux solaires existants et l'importance d'en développer des nouveaux

Il existe trois générations de panneaux solaires :

- Première génération : modules à base de plaquettes (150-300 μm d'épaisseur) en silicium cristallin (Si), monocristallin (sc-Si), multi cristallin (mc-Si)
- Deuxième génération : modules à base de couches minces en matériaux semi-conducteurs simples (silicium amorphe et microcristallin) ou composés (cuivre-indium-gallium-sélénium CIGS, tellure de cadmium CdTe...).
- Troisième génération : modules multi-jonctions et cellules solaires organiques (OPV), cellules solaires à colorants organiques (DSCC). (alternatives), 2012)

2.1.1 Modules première génération

Ces modules première génération représentent la part de marché la plus importante des modules photovoltaïques. Le silicium monocristallin est constitué d'un seul cristal de grande dimension. Il offre un meilleur rendement (entre 15% et 22%) mais est plus cher à produire. Il représente 31% du marché. Le silicium polycristallin est constitué de multiples petits cristaux. Il offre un bon rendement (14% à 18%) et peut être produit à meilleur coût. Il représente 57% du marché. Pour chacun de ces matériaux, les cellules développées ont une épaisseur de 100 à 200 μm (Slaoui, 2010).

Le fort développement de ces modules de première génération s'explique par l'abondance du silicium sur Terre (on en trouve dans le sable de silice et dans la dégradation de roches comme le granite), par la maîtrise des procédés de fabrication et par l'automatisation des étapes.

2.1.2 Modules deuxième génération

Ces modules deuxième génération ont un rendement de conversion de 10 à 18 %. Les modules constitués de silicium amorphe (a-Si) utilisent peu de silicium et ont l'avantage de pouvoir être utilisés dans des modules souples (installations sur store, objets portables...) mais elles ont un rendement de 8% (moitié moins que les modules de première génération) et se dégradent rapidement avec le temps. Elles perdent 30% de leur pic d'efficacité au bout de 1000h d'opération. Ce faible rendement s'explique par le fait que de telles cellules sont constituées de films très fins, et cette épaisseur ne permet pas au module d'absorber toute la lumière. Le développement des modules a-Si a explosé dans les années 2005 à 2008 lorsque le prix du silicium polycristallin était de 450\$/kg. Néanmoins, lorsque le prix du silicium est retombé à 20\$/kg, le module a-Si n'était plus compétitif face aux modules c-Si. (alternatives), 2012)

Dans les modules deuxième génération, on trouve les technologies à couche mince à base de cadmium de tellure (CdTe), cuivre-indium-gallium-diséléniure, cuivre-zinc-tin-sulfure, et gallium arsenic (GaAs). Les modules à base de CdTe détiennent la part de marché la plus importante dans les modules deuxième génération. Le CdTe a des propriétés idéales pour le solaire photovoltaïque: il a une bande interdite à structure directe de 1,44eV (valeur idéale pour le spectre d'absorption de la lumière) et il se sublime de manière congruent, ce qui facilite le processus de fabrication en couches minces. Ces modules devraient bientôt atteindre des rendements de 20% et une stabilité de longue durée (Bosco, 2014). Néanmoins, le cadmium est un élément toxique et peu abondant sur Terre.

2.1.3 Modules troisième génération

La troisième génération de cellules photovoltaïques atteint des records de rendement. Soitec/Fraunhofer a atteint des rendements de 46% avec des modules à quatre jonctions et sous un rayonnement solaire fortement concentré. Boeing/Spectrolab a lui atteint 38,8% de rendement avec des modules à quatre jonctions mais sans concentration. C'est bien au-dessus de la limite théorique de Shockley-Queisser de 29% pour des panneaux solaires première génération au silicium.

Toutefois, les modules multi-jonctions conduisent à un LCOE(USD/kWh) élevé (Slaoui, 2010). Les modules OPV et DSCC permettent d'avoir des coûts de production élevés mais ils sont beaucoup moins stables en terme de durée par rapport aux modules c-Si.

2.1.4 Comparaison des différents types de cellules

Les modules au silicium cristallin dominent actuellement le marché (88%). Néanmoins, malgré l'abondance du silicium sur Terre, sa purification et sa fabrication demandent beaucoup d'énergie, ce qui rend l'application à grande échelle compliquée. En revanche, les technologies à couches minces utilisent 1% de matériau en comparaison aux modules au silicium cristallin. Leur faible coût en matériau et en fabrication permet de développer ce type de modules à plus grande échelle. Plus la purification du matériau est coûteuse, plus la fabrication du semi-conducteur demande d'énergie et plus le temps de retour énergétique est grand. Par exemple, pour un module a-Si, cela nécessite une énergie de 9,000 kWh/kW-pic et un temps de retour énergétique de plus de 3 ans tandis que pour un module à couches minces CdTe, cela nécessite une énergie de 3,500 kWh/kW-pic et un temps de retour énergétique inférieur à un an (Slaoui, 2010). Les technologies à couches minces ont donc un gros potentiel.

Néanmoins, le rendement des cellules à couches minces est généralement inférieur au rendement des c-Si, ce qui rend coûteuse leur intégration sur le marché du photovoltaïque. Si on parvient à optimiser la technologie à couches minces et à en augmenter le rendement, elle deviendrait alors très compétitive face aux modules au silicium cristallin. (Alternatives, 2012)

De plus, les éléments qui constituent les couches minces tels que In, Te, Se, Cd, Ge, et Ga sont des éléments toxiques. Dans la construction des panneaux solaires, il faut également tenir compte de l'approvisionnement en matières premières. Les éléments cités précédemment sont peu abondants sur terre. Ils sont donc peu adaptés à une production mondiale généralisée, d'autant plus que l'électricité photovoltaïque est supposée représenter 30% de la production totale d'électricité en 2050.

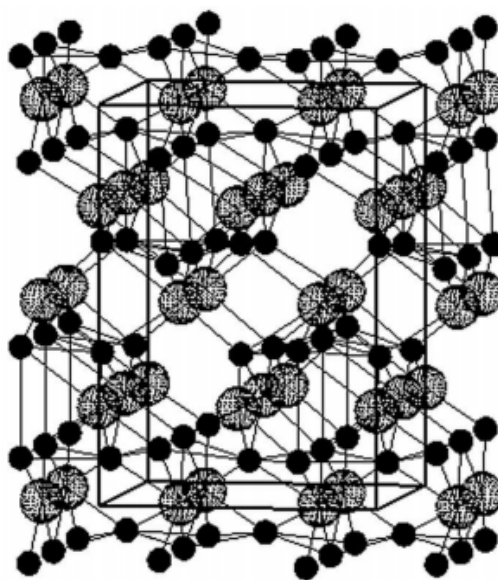
Le phosphure de zinc (Zn_3P_2) qui n'est aujourd'hui pas encore disponible sur le marché du PV peut potentiellement être fabriqué par couche mince par électrodéposition. Le phosphure de zinc possède toutes les propriétés pour faire un bon matériau de cellules photovoltaïques, comme on le verra par la suite. Ses constituants sont non toxiques comparativement à d'autres semi-conducteurs impliqués dans la fabrication des couches minces de PV. Ils sont aussi très abondants sur Terre, en particulier au Québec qui est un grand producteur de zinc et dans les provinces de l'ouest du pays

qui possèdent de grandes réserves de phosphore. Il serait donc très intéressant de le fabriquer en couches minces par électrodéposition pour les applications photovoltaïques.

2.2 Propriétés du phosphure de zinc

2.2.1 Propriétés physiques

Le phosphure de zinc existe dans plusieurs phases cristallines. On peut le trouver sous forme de Zn_3P_2 et sous forme de ZnP_2 . Pour chacune de ces stœchiométries, on peut trouver le phosphure de zinc sous la forme d'une phase α à basse température et sous la forme d'une phase β à haute température. Toutes ces différentes phases possèdent des propriétés de semi-conducteur. Cependant, dans notre étude, nous nous attacherons tout particulièrement à l'étude du $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$ qui est la phase possédant les meilleures propriétés physiques pour le photovoltaïque. Dans la phase $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$, les phosphores possèdent une structure cristalline cubique à face centrée, avec une symétrie tétragonale dans laquelle les atomes de zinc occupent les $\frac{3}{4}$ des vides tétraédriques de la structure. De plus, le zinc et le phosphore sont abondants dans la nature, disponibles à bas coûts en comparaison aux autres matières premières pour panneaux photovoltaïques, et sont peu toxiques pour l'environnement. (Bosco, 2014)



Source: (Stepanchikov & Chuiko, 2009)

Figure 2.1: Vue générale de la structure du phosphure de zinc (les plus grosses sphères représentent P, les plus petites représentent les atomes de Zn)

2.2.2 Propriétés optiques

Le phosphure de zinc est un candidat très attractif pour être déposé en couches minces pour des panneaux solaires. Il possède une bande interdite à structure de bande directe et dont la valeur (1,5eV) est située dans la région optimale d'absorption du spectre solaire, un coefficient d'absorption élevé ($\alpha \sim 104\text{cm}^{-1}$), avec 90% de la lumière absorbée dans les premiers 10 μm du matériel. Il possède également deux gaps : un gap direct de 1,5 eV et un gap indirect de 1,38 eV. Ces deux valeurs sont situées dans la région optimale d'absorption du spectre solaire.

2.2.3 Propriétés électroniques

Pour réaliser un dépôt en couches minces, il est préférable que la longueur de diffusion (de l'ordre de quelques μm) soit de l'ordre de l'épaisseur de la couche mince. On est justement dans cette situation pour le phosphure de zinc, ce qui fait de lui un matériau idéal pour être déposé en couches minces. La longueur de diffusion du phosphure de zinc est meilleure que la plupart des longueurs de diffusion qu'on trouve dans les couches minces polycristallines des matériaux absorbants. (Bosco, 2014)

2.3 Panneaux solaires à base de phosphure de zinc

Le Zn_3P_2 possède des propriétés intrinsèques de p-conducteur. Les dopages de type p impliquent généralement un recuit dans de la vapeur de P_4 afin d'introduire des phosphores interstitiels et une diffusion de solide afin d'introduire des impuretés d'Ag (Bosco, 2014). Ces propriétés intrinsèques de p-conducteur rendent le dopage de type n avec du phosphure de zinc difficile et cette difficulté conduit plutôt à designer des jonctions de Schottky ou des hétérojonctions. De plus, le Zn_3P_2 présente des interfaces et surfaces avec des qualités électroniques médiocres. Une homojonction fabriquée par diffusion de Mg a été créée mais elle était caractérisée par une forte instabilité en raison du coefficient de diffusion élevé du Mg dans le Zn_3P_2 (Shushan & Meakin, 1985). Des dopages de type n à base d'Al et de S ont également été testés mais ces dopages n'ont pas été concluants. Nos connaissances sur les propriétés semi-conductrices du Zn_3P_2 sont encore peu

développées en comparaison des connaissances sur les semi-conducteurs Si et GaAs. Des méthodes de dopage plus poussées pourraient encore être testées (Shushan & Meakin, 1985).

Les traitements chimiques utilisés pour la préparation des substrats de Zn_3P_2 avant fabrication des dispositifs expliquent en partie les propriétés électroniques médiocres des interfaces de Zn_3P_2 . L'attaque des substrats de Zn_3P_2 par du Br_2 dans du méthanol est efficace pour enlever l'oxydation à la surface, toutefois la surface résultante contenait encore beaucoup de défauts. La densité de défauts mesurée à la surface d'un substrat de Zn_3P_2 oxydée par l'air était même plus faible que celle mesurée à la surface d'un substrat traité par du Br_2 . Une oxydation contrôlée peut donc s'avérer être un moyen efficace pour créer une passivation de l'interface et donc réduire la densité de défauts (Shushan & Meakin, 1985).

De nombreuses questions ont été soulevées au sujet du rôle de Mg dans les jonctions Mg/ Zn_3P_2 . Trois rôles possibles étaient donnés à la diffusion de Mg (Bosco, 2014):

- Elle permet de faire un dopage de type n et de créer une homojonction de type PN
- Elle permet de former du Mg_3P_2 qui a des propriétés intrinsèques de conducteur de type n et donc de créer une hétérojonction de type PN
- Elle engendre une passivation des défauts de la surface de Zn_3P_2 et crée alors une jonction de Schottky Mg/ Zn_3P_2 (Bhushan, 1982).

L'analyse de la composition de la surface a permis d'opter pour le troisième rôle. Le Mg va effectivement réagir avec le Zn_3P_2 et passiver les défauts présents à la surface. L'oxydation contrôlée par la diffusion de Mg pourra donc être utilisée pour améliorer les propriétés électroniques à la surface du Zn_3P_2 .

Il faut donc désormais se tourner vers des hétérojonctions. Le partenaire idéal pour une hétérojonction avec Zn_3P_2 serait un conducteur avec des propriétés intrinsèques de semi-conducteur de type n, le Zn_3P_2 possédant des propriétés intrinsèques de semi-conducteur de type p. Ce semi-conducteur idéal devrait également posséder une bande interdite plus importante que celle de Zn_3P_2 afin de servir comme fenêtre dans la cellule solaire. (Sharma et al., 2015) Ces différentes contraintes vont limiter le nombre de partenaires possibles. Les matériaux qui possèdent ces propriétés sont le ZnO, CdS, (CdZn)S and ZnSe. ZnSe possède une bande interdite vérifiant

ces conditions mais les couches minces à base de ZnSe possèdent une grande résistivité, ce qui constitue un véritable obstacle à la fabrication d'une cellule solaire performante. Les hétérojonctions à base de Zn_3P_2 et de $(\text{CdZn})\text{S}$ ont des rendements faibles (Bhushan & Catalano, 1981). De meilleures techniques de préparation des couches minces et de fabrication des hétérojonctions doivent être développées. Cela permettrait alors de fabriquer une cellule solaire efficace, performante, peu coûteuse, et développable à grande échelle.

Les cristaux et couches minces sont principalement préparés par voies physicochimiques, notamment par pulvérisation sous vide, évaporation/transport de vapeur à haute température et épitaxie en phase vapeur, à partir de précurseurs de Zn et P, ou de Zn_3P_2 (cas des couches minces déposées par évaporation).

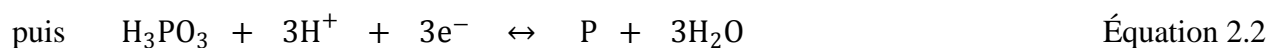
2.4 Tentative d'électrodéposition de Zn_3P_2

2.4.1 Soliman et al. (Soliman et al., 2005)

Soliman et al. observent l'obtention d'un dépôt de phosphure de zinc (Zn_3P_2) sur un support de verre conducteur dopé à l'oxyde d'étain (FTO) par électrodéposition. Ce dépôt a été réalisé à partir d'un montage à trois électrodes. L'électrode du travail est du FTO, la contre-électrode est une feuille de platine, et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Le pH est imposé à 2,5 et la température est maintenue constante. La solution aqueuse est constituée de concentrations diverses des composants suivants : ZnCl_2 , ZnSO_4 et $(\text{NaPO}_3)_6$. Soliman et al. observent la formation de phosphure de zinc à partir de potentiels inférieurs à -0,75V (ECS), c'est-à-dire à -0,51V (ESH).

Il propose le mécanisme suivant pour la codéposition de zinc et de phosphore :

- Pour les ions phosphore :



avec la tension standard de $E_{\text{H}_3\text{PO}_3/\text{P}}^\circ$ étant de l'ordre de -0,4V (ESH) d'après (Vanysek).

Soliman et al. observent la réduction de P à un potentiel de -0,62V (ECS), soit -0,8V (ESH)

- Pour les ions zinc :



avec la tension standard de $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$ étant de l'ordre de -0,8V (ESH) d'après (Vanysek).

Soliman et al. observent la réduction de Zn à un potentiel de -0,75V (ECS), soit -0,51V (ESH).

- Codéposition du zinc et du phosphore :



Soliman et al. ont alors déposé le phosphure de zinc en couches minces. Ils ont réalisé un dépôt par méthode potentiostatique à -0,8V (ECS), c'est-à-dire à -0,56V (ESH) à 90°C pendant 1h et ont ensuite caractérisé ces échantillons par MEB, EDS, XRD.

2.4.2 Nose et al. (Nose et al., 2012)

Nose et al. ont repris les mêmes expériences que Soliman et al. mais ils n'obtiennent pas le même voltamogramme cyclique. Ils n'observent pas les pics associés à la réduction du zinc et du phosphore. En effet, selon Nose et al., les réactions proposées par Soliman et al. ne correspondent pas aux attentes du point de vue thermodynamique. Premièrement, le PO_3^- n'est pas la forme stable du phosphore en milieu acide. De plus, le potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn est de -0,8V (ESH), donc Nose et al. supposent que la réduction des Zn^{2+} ne devrait pas être observée à -0,49 V (ESH), c'est-à-dire à des potentiels si élevés. Néanmoins, Nose et al. obtiennent les mêmes analyses par MEB-EDS, XRD mais ne parviennent pas aux mêmes conclusions. Soliman et al. associent un des pics XRD à la présence de Zn_3P_2 , tandis que Nose et al. l'associent plutôt à la présence de SnO_2 . En effet, l'analyse thermodynamique du système Sn-F-H₂O semble indiquer que le FTO devrait être sous forme de Sn pour un pH=2,5 et pour des potentiels inférieurs à -0.5V vs ESH. De plus, la proximité des pics de diffraction de SnO_2 et de Zn_3P_2 peuvent amener à penser qu'il y a effectivement eu une confusion dans l'interprétation des résultats. Ce n'est donc peut-être pas du Zn_3P_2 qui s'est formé mais du Sn.

Nose et al. vont alors lancer une deuxième série d'expériences où le FTO est remplacé par de l'or en tant qu'électrode de travail. Avec cette nouvelle électrode de travail, aucun dépôt n'est observé pour un potentiel égal à -0,5V vs ESH, ce qui semble confirmer le fait que le Zn_3P_2 n'a réellement pas été formé dans les expériences de Soliman et al. En revanche, la formation de AuZn est observée autour de -0,8V vs ESH et confirmée par la caractérisation XRD. Nose et al. déduisent de ces observations que la formation de Zn_3P_2 est limitée par une cinétique rapide de la réaction de réduction des ions Zn^{2+} et une cinétique lente du P dans la région E-pH considérée.

2.4.3 Fotsing (Fotsing, 2015)

Isabelle Fotsing reproduit les mêmes expériences que Soliman et al. mais en y ajoutant un électrolyte support (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4) et en faisant varier les sources de phosphore.

Récapitulons les différents protocoles expérimentaux de voltammétrie cyclique décrits précédemment.

Tableau 2.1 : Différents protocoles expérimentaux de voltammétrie cyclique utilisés

	Soliman et al.	Nose et al.	Isabelle Fotsing
Électrode de travail	FTO	FTO et Au	FTO et Cu
Contre-électrode	Feuille de platine	Feuille de platine	Fil de platine
Électrode de référence	ECS	ECS	Ag/AgCl/Sat. KCl
Composés avec Zn	ZnCl_2 , ZnSO_4	ZnCl_2 , ZnSO_4	ZnCl_2 , ZnSO_4 et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
Composés avec P	$(\text{NaPO}_3)_6$	$(\text{NaPO}_3)_6$	$(\text{NaPO}_3)_6$, NaPO_2H_2
Solvant	Eau	Eau	Eau
Électrolyte support	Non	Non	NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4
pH	2,5	2,5	2,5
Température	30°C	30°C	25°C
Additifs ? (Ligands, etc....)	Non	Non	Non
Agitation ?	Non	Non	Non
Bain d'azote ?	Non	Non	Oui

Dans le cas où l'électrolyte support est du sulfate de sodium, un dépôt est observé mais il semble que le dépôt est du sulfure de zinc. Dans le cas où l'électrolyte est soit du NaCl, soit du NaNO_3 , le diffractogramme correspondant à l'échantillon obtenu ne présente pas de correspondance directe avec les diffractogrammes de référence de Zn, P et Zn_3P_2 auxquels il a été comparé. Toutefois, les pics mis en évidence sont voisins de ceux du spectre de référence de Zn_3P_2 .

2.4.4 Conclusion

Ces résultats semblent indiquer la possibilité de produire du phosphore de zinc par électrodéposition. Il faut pour cela optimiser les conditions expérimentales d'électrodéposition du phosphore de zinc.

Un des problèmes majeurs rencontrés lors de ces expériences est la cinétique de déposition très lente du phosphore par rapport à celle du zinc. Dans ces expériences, on remarque nettement la présence de zinc dans les dépôts tandis qu'on y suppose qu'une trace de phosphore. Il sera donc important de trouver des solutions pour ralentir de la cinétique de déposition du zinc ou d'augmenter celle du phosphore.

Un autre problème majeur rencontré est la formation importante de dihydrogène au niveau de l'électrode de travail. Bien que la majorité de dihydrogène produit soit dissipée à la surface, une fraction de dihydrogène peut s'adsorber à la surface de l'électrode et s'incorporer au maillage de l'électrode. Cela perturbe fortement la codéposition du zinc et du phosphore. Il sera donc également important de trouver des solutions afin de limiter la production de dihydrogène.

2.5 Propositions pour résoudre les problèmes rencontrés

2.5.1 Réduire la cinétique de formation du zinc en ajoutant des ligands

2.5.1.1 Définitions des constantes de stabilités

Un complexe peut être stable d'un point de vue thermodynamique ou d'un point de vue cinétique. S'il est stable d'un point de vue thermodynamique, cela signifie qu'il n'existe pas de réaction avec le milieu qui l'entoure qui conduirait à une diminution de l'enthalpie du système. S'il est stable d'un

point de vue cinétique, cela signifie qu'il n'y a pas de mécanisme permettant d'atteindre un système plus stable. Par exemple, l'énergie disponible n'est pas assez forte pour rompre une liaison même si une autre liaison plus forte pourrait être formée. (Kettle, 1999)

Si le complexe se forme selon la réaction : $M + L \leftrightarrow ML$ alors la constante d'équilibre de la réaction s'écrit, en considérant les coefficients d'activité égaux à 1 :

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

D'une façon générale, si M réagit successivement avec n ligands : $ML_{n-1} + L \leftrightarrow ML_n$, on a alors la constante d'équilibre : $K_1 = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

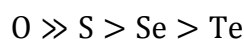
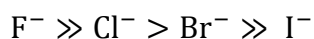
La réaction globale est régie par l'équation suivante : $M + nL \leftrightarrow ML_n$.

Les constantes K_1, K_2, \dots, K_n sont appelées constantes partielles de formation. Plus K_i est grande, plus le complexe est stable. On les appelle également constantes de stabilité. On peut également définir la constante d'équilibre générale :

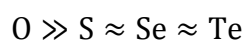
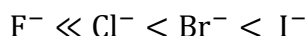
$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n = \prod_{i=1}^n K_i = K_1 = \frac{[ML_n]}{[M][L]}$$

2.5.1.2 Corrélation des constantes de stabilités

Il existe plusieurs approches pour estimer la stabilité des complexes. L'approche proposée par **Chatt et Ahrland** consiste à classer les accepteurs d'électrons en trois catégories : les métaux de classe a, la classe b et la classe c. Les métaux de classe a forment des complexes plus stables avec des ligands où l'atome coordinant est un élément de la deuxième période. Ces métaux vont former les complexes les plus stables avec les ligands dans l'ordre suivant (Kettle, 1999):

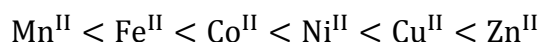


Les accepteurs de la classe b ont un comportement inversé par rapport aux métaux de la classe a, ils vont former les complexes les plus stables avec les ligands dans l'ordre suivant (Kettle, 1999):



Les métaux de classe c regroupent tous les accepteurs d'électrons qui ne rentrent ni dans la classe a, ni dans la classe b.

Une autre approche est issue de l'ordre d'**Irving-Williams**. Elle consiste à classer la stabilité des complexes bivalents pour un même ligand donné. Elle donne le classement de stabilité suivant (Kettle, 1999):

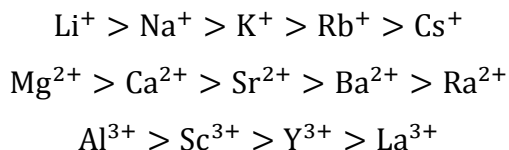


En revanche, cet ordre n'est plus respecté lorsqu'on considère des complexes plus gros complexes car il est difficile pour le cuivre (II) de coordiner un cinquième ou sixième ligand.

Pour les ions métalliques non-transitionnels, le potentiel ionique va être déterminant pour la stabilité de complexes. Le potentiel ionique est défini de la façon suivante :

$$\text{Potentiel ionique} = \frac{\text{Charge formelle}}{\text{Rayon ionique}}$$

Plus le potentiel ionique est faible, plus la stabilité des complexes l'est également. Elle va décroître dans l'ordre suivant pour un même ligand donné (Kettle, 1999):



Une autre approche repose sur la notion d'acide et bases durs et mous. Les cations sont considérés comme des acides et les ligands comme des bases d'après la définition de Lewis des acides et des bases. Les ions métalliques mous sont gros, faiblement chargés ou possèdent des électrons de valence faciles à enlever. Ils se lient fortement aux ligands polarisables. Les ions métalliques durs sont petits, très chargés et possèdent des électrons de valence difficiles à enlever. Les ligands mous sont polarisables et les ligands durs ne sont pas polarisables. Les complexes constitués d'un acide mou et d'une base molle, ou d'un acide dur et d'une base dure sont les plus stables (Kettle, 1999).

Tableau 2.2: Classification des acides et bases durs et mous (selon Pearson) (Kettle, 1999)

Acides durs	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺		
	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Mn ²⁺	

	Al ³⁺	Sc ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺	La ³⁺					
	Cr ³⁺	Co ³⁺	Fe ³⁺	Ce ³⁺						
	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Th ⁴⁺						
	VO ²⁺	VO ₂ ²⁺	MoO ³⁺							
Acides mous	Cu ⁺	Ag ⁺	Au ⁺	Tl ⁺	Hg ⁺					
	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pd ²⁺	Pt ²⁺						
	Tl ³⁺									
	Pt ⁴⁺									
Intermédiaires	Zn ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺							
	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ru ²⁺	Os ²⁺	Sb ³⁺	Bi ³⁺	Rh ³⁺	Ir ³⁺

Bases dures	H ₂ O	R ₂ O	ROH	NH ₃	RNH ₂					
	OH ⁻	OR ⁻	ClO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ ⁻	CO ₃ ⁻				
	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻								
	PO ₄ ³⁻									
Bases molles	R ₂ S	RSH	PH ₃ P	R ₃ AS						
	RS ⁻	I ⁻	SCN ⁻	CN ⁻	H ⁻	R ⁻				
	S ₃ O ₃ ²⁻									
Intermédiaires	Cl ⁻	Br ⁻	N ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₃ ²⁻					

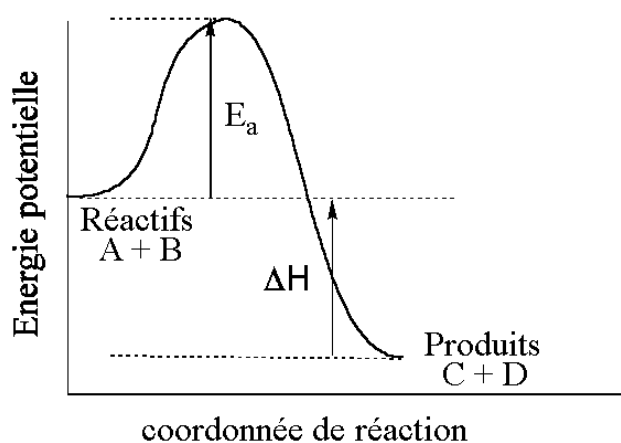
2.5.1.3 Effet chélate

On parle d'effet chélate lorsqu'un complexe avec des cycles chélatants est plus stable que le même complexe mais sans cycle. On pourrait plutôt s'attendre à l'effet inverse en raison de l'augmentation des contraintes stériques dans le complexe avec des cycles chélatants. D'un point de vue entropique, cette augmentation de stabilité est liée au fait que l'entropie de plusieurs petites molécules sera plus importante que l'entropie du complexe unifié de ces molécules. On va donc favoriser l'évolution de la réaction vers la formation du complexe d'un point de vue entropique. De plus, lorsque l'extrémité d'une molécule est coordonnée, l'autre extrémité se retrouve forcément très proche du cation métallique (Kettle, 1999). Il est donc plus facile de coordonner cette autre extrémité et former un cycle plutôt que de coordonner l'extrémité d'une autre molécule.

2.5.1.4 Définition de l'énergie d'activation

Pour observer une réaction, il faut que les réactifs entrent en collision. Le nombre de collisions va augmenter avec la taille des molécules considérées, la concentration des réactifs et la vitesse des

molécules en collision. Lors de cette collision, les molécules interagissent entre elles (changement de longueur de liaison, changement d'angle entre atomes). Néanmoins, en général, à chaque collision, une molécule seule ne possèdera pas assez d'énergie pour réagir. Seulement une seule partie des collisions aura une énergie suffisamment importante pour que la réaction ait lieu. Il faut que cette énergie soit supérieure à l'énergie d'activation. Si l'énergie mise en jeu lors de la collision est supérieure à l'énergie d'activation, des liaisons peuvent se rompre et de nouvelles liaisons peuvent être formées. La structure intermédiaire formée est appelée complexe activé (Blackburn, 2000).



Source : (Blackburn, 2000)

Figure 2.2: Évolution de l'énergie potentielle en fonction des coordonnées de réaction

Lorsque A et B entrent en collision, l'énergie potentielle totale de A+B augmente, car de l'énergie cinétique de mouvement s'est transformée en énergie potentielle.

La constante spécifique de la vitesse de réaction est définie par la formule suivante : $k = Ae^{-E_a/RT}$ où A est une constante, T est la température, R est la constante des gaz parfaits, et E est l'énergie d'activation. Le résultat d'une élévation de la température est d'augmenter la fraction de molécules qui possèdent la quantité minimum d'énergie cinétique requise pour former le complexe activé et qui sont donc capables de réagir. Et plus il y a de complexes activés, plus on aura de produits et plus la vitesse de réaction sera grande.

2.5.1.5 Stabilité thermodynamique et cinétique des complexes

Un complexe est considéré comme stable **d'un point de vue thermodynamique** si l'équilibre de la réaction suivante : $M + nL \leftrightarrow ML_n$ est déplacé vers la droite et si la constante de stabilité globale β_n est grande. A l'inverse, un complexe est considéré comme instable d'un point de vue thermodynamique si l'équilibre de la réaction suivante: $M + nL \leftrightarrow ML_n$ est déplacé vers la gauche et si la constante de stabilité globale β_n est petite (Kettle, 1999).

D'un point de vue cinétique, un complexe est considéré comme inerte lorsque l'énergie d'activation de la dissociation du complexe est élevée (c'est-à-dire qu'il se dissocie lentement) et lorsque l'énergie d'activation de la formation du complexe est élevée (c'est-à-dire qu'il se forme lentement). A l'inverse, un complexe est considéré comme labile d'un point de vue cinétique lorsque les énergies d'activation de la dissociation et de la formation sont faibles ($E_a \leq 25 \text{ kJ. mol}^{-1}$) (Kettle, 1999).

2.5.1.6 Choix de la glycine comme ligand

La glycine est un acide aminé complexant ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} = \text{L}$) qui offre deux groupes pouvant se coordonner au cation métallique.

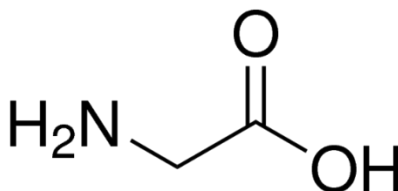


Figure 2.3: Schéma de la glycine

La glycine possède deux acidités. Les constantes d'acidité sont égales à 2,07 et 9,97. La glycine a déjà été utilisée de nombreuses fois en tant qu'agent complexant. Elle a en particulier été utilisée dans l'électrodéposition des alliages suivants: Zn-Ni, Cu-Co, Zn-Co, Zn-Co-Cu (Boiadjeva, Kovacheva, Lyutov, & Monev, 2008) (Ballesteros, Torres-Martínez, Juárez-Ramírez, Trejo, & Meas, 2014) (Ortiz-Aparicio et al., 2007). Lors de ces électrodépositions, l'utilisation de la glycine a permis d'obtenir des dépôts de haute qualité. De plus, la glycine est un agent complexant non toxique et qui se traite facilement dans les eaux usées.

Le complexe Zinc(II)-(Glycine)₃ se caractérise par une forte constante de stabilité ($\log K=7,417$) d'après (Agrawal, Menon, & Parekh, 2001). Il se caractérise également par une faible énergie d'activation de formation (Rogalewicz, Hoppilliard, & Ohanessian, 2001). La formation rapide et stable du complexe Zinc(II)-(Glycine)₃ permettra alors de ralentir la cinétique de dépôt du zinc.

Coût modéré et complexation préférentielle avec le zinc

2.5.2 Augmenter la cinétique de formation du phosphore

Les additifs peuvent influencer les cinétiques de réaction de différentes façons: par adsorption, par adsorption réactive ou par complexation (Cohen-Tannoudji, 2006).

2.5.2.1 Adsorption de l'additif

Dans ce mécanisme, l'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge.

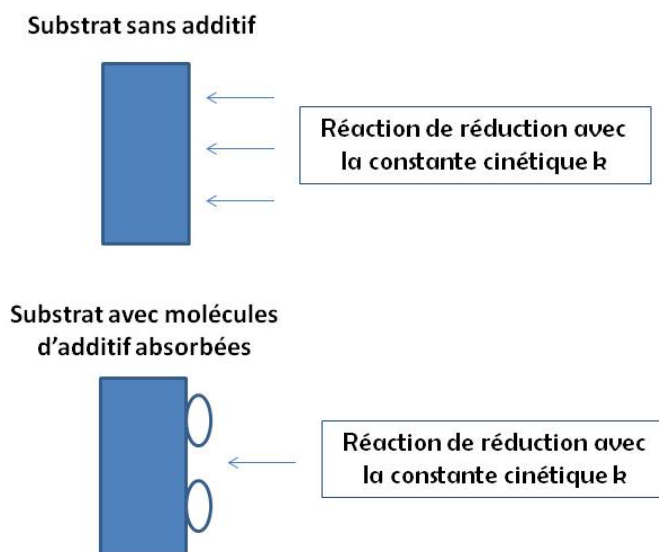


Figure 2.4: Adsorption de l'additif sur le substrat

Si l'additif s'adsorbe à la surface de l'électrode, cela va conduire à une réduction de la surface sur laquelle la réaction peut se dérouler. La constante cinétique globale de la réaction restera la même mais la réaction se fera sur une plus petite surface.

2.5.2.2 Adsorption réactive

Dans ce mécanisme, l'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites.

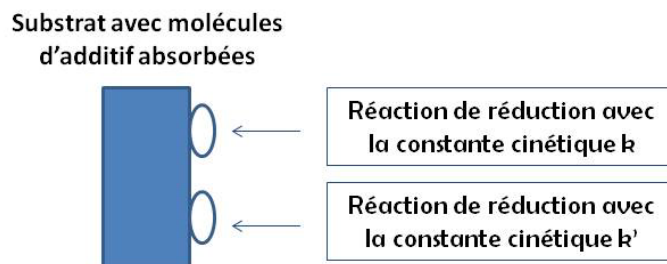


Figure 2.5: Adsorption réactive de l'additif sur le substrat

L'adsorption de l'additif peut entraîner une accélération ou un ralentissement de la réaction se produisant à la surface de l'électrode. L'additif peut agir sur la constante cinétique de différentes façons : par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage, ou par modification de tension à l'interface.

Néanmoins il faut être prudent lors du choix de l'additif car son adsorption pourrait conduire à sa prise au piège lors de la cristallisation et donc dans son incorporation dans le dépôt. Il faut choisir des additifs avec des grands taux d'adsorption et de désorption sont grands (même ordre de grandeur que celui du processus de déposition à la surface de l'électrode) pour limiter au maximum le piégeage d'additifs.

2.5.2.3 Complexation en solution

Dans ce mécanisme, l'additif va se complexer avec l'une des espèces électroactives en solution. L'étape de dissociation du complexe introduit une nouvelle constante cinétique avant la réaction d'oxydoréduction de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode.

2.5.2.4 Cas du phosphore

Dans (Mimani & Mayanna, 1997), les auteurs montrent que les additifs acide borique, sulfate de sodium, chlorure de sodium, acétate de sodium, acide lactique et citrate de sodium permettent de favoriser l'oxydation des ions hypophosphite à la surface de l'électrode de travail.

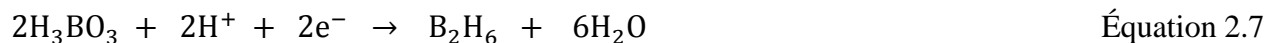
2.5.3 Limiter la formation de dihydrogène

Pour limiter la formation de dihydrogène ou faire en sorte qu'elle se produise à des potentiels plus négatifs que dans la fenêtre électrochimique dans laquelle nous travaillerons, nous pouvons

- Choisir des ions phosphore qui ne contiennent pas d'hydrogène afin de limiter la présence d'hydrogène, et donc d'ions H^+ qui pourraient se transformer en dihydrogène dans le milieu réactionnel
- Travailler en milieu organique afin de limiter la présence d'hydrogène dans le milieu réactionnel
- Ajouter des additifs.

Nous pouvons utiliser le composés $(NaPO_3)_6$ pour avoir des ions phosphore sans hydrogène. Dans nos expériences, l'éthanol pourrait être utilisé en tant que solvant (Wood & Brenner, 1957). L'éthanol est un solvant polaire protique (Neuróhr et al., 2015). Il est miscible avec de nombreux solvants organiques. Du fait de la nature polaire du groupement hydroxyle, l'éthanol peut aussi dissoudre des composés ioniques, comme les composés avec des ions métalliques zinc $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ et $Zn(NO_3)_2$ et les composés avec des ions phosphore H_3PO_4 et H_3PO_3 , ou encore dissoudre du chlorure de sodium qui pourra être utilisé comme électrolyte support (Neuróhr et al., 2015).

L'ajout de H_3BO_3 permet de ralentir la transformation des ions H^+ en dihydrogène à l'aide de ces étapes consécutives :



2.5.4 Agitation du milieu

La présence d'une agitation permet de favoriser le dépôt du métal le plus noble sur la cathode (Lainer, 1970). En effet, nous pouvons citer en exemple le cas du dépôt du zinc et du cadmium et le cas de l'or et de l'argent. Une agitation vigoureuse de solutions de sulfates de zinc et de sulfates de cadmium conduit au dépôt de cadmium pur sur la cathode bien que la concentration en cadmium soit faible. L'or dans des solutions cyanures se caractérise par un potentiel plus négatif que l'argent.

Lorsque la solution est non agitée, l'alliage obtenu est riche en or. En revanche, lorsque la solution est agitée, on obtient des dépôts riches en argent.

2.5.5 Jouer avec la température

Les conditions d'opération (température, agitation, densité de courant) ne vont pas uniquement avoir une influence sur la structure et sur l'apparence de l'alliage mais également sur sa composition chimique (Lainer, 1970). En général, une baisse de la température va favoriser une augmentation de la concentration du métal le plus noble dans l'alliage. Par exemple, l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel et de sulfate de fer conduit à la formation d'un alliage avec une faible concentration de fer (le fer se caractérise par un potentiel plus négatif). A l'inverse, lorsque l'électrolyse est réalisée à une température proche du point d'ébullition, l'alliage contient une forte concentration de fer.

2.6 Stabilité du FTO

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) se caractérisent à la fois par leur conductivité électrique et par leur transparence dans le visible. Cela fait d'eux de bons candidats pour des applications dans le photovoltaïque. L'oxyde indium dopé étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$, ITO) et l'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$, FTO) sont des TCO couramment utilisés dans des applications photovoltaïques. Pour avoir une cellule photovoltaïque performante, le TCO doit avoir une faible résistivité électrique, une grande conductivité et une grande stabilité thermique. Le FTO, un oxyde transparent et conducteur, possède ces différentes propriétés et est de plus l'un des plus résistants aux dégradations environnementales (humidité, température, éclairage...) (Mirletz, Peterson, Martin, & French, 2015). Le FTO se caractérise par une stabilité électrochimique sur une large fenêtre de potentiels : de $-0,72$ and $2,09$ V vs. ERH soit de $-1,16$ and $1,65$ V vs. ESH pour $\text{pH}=7$ et de $-0,51$ and $1,73$ V vs. ERH soit de $-1,28$ and $0,96$ V vs. ESH pour $\text{pH} = 13$. En dehors de ces potentiels, on observe la décomposition de l'eau.

CHAPITRE 3 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA FABRICATION DU PHOSPHURE DE ZINC PAR ÉLECTRODÉPOSITION

Tous les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel standard ESH.

3.1 Systèmes Zn-H₂O et P-H₂O

Le diagramme E-pH du système Zn-H₂O donné par FACTSAGE (Figure 3.1) nous indique que le zinc solide possède un large domaine de stabilité. Effectivement, ce domaine s'étend à des potentiels inférieurs à -0,8V pour $0 < \text{pH} < 7$ et ne dépend pas du pH. Pour un pH compris entre $7 < \text{pH} < 16$, le domaine de stabilité va varier en fonction du pH.

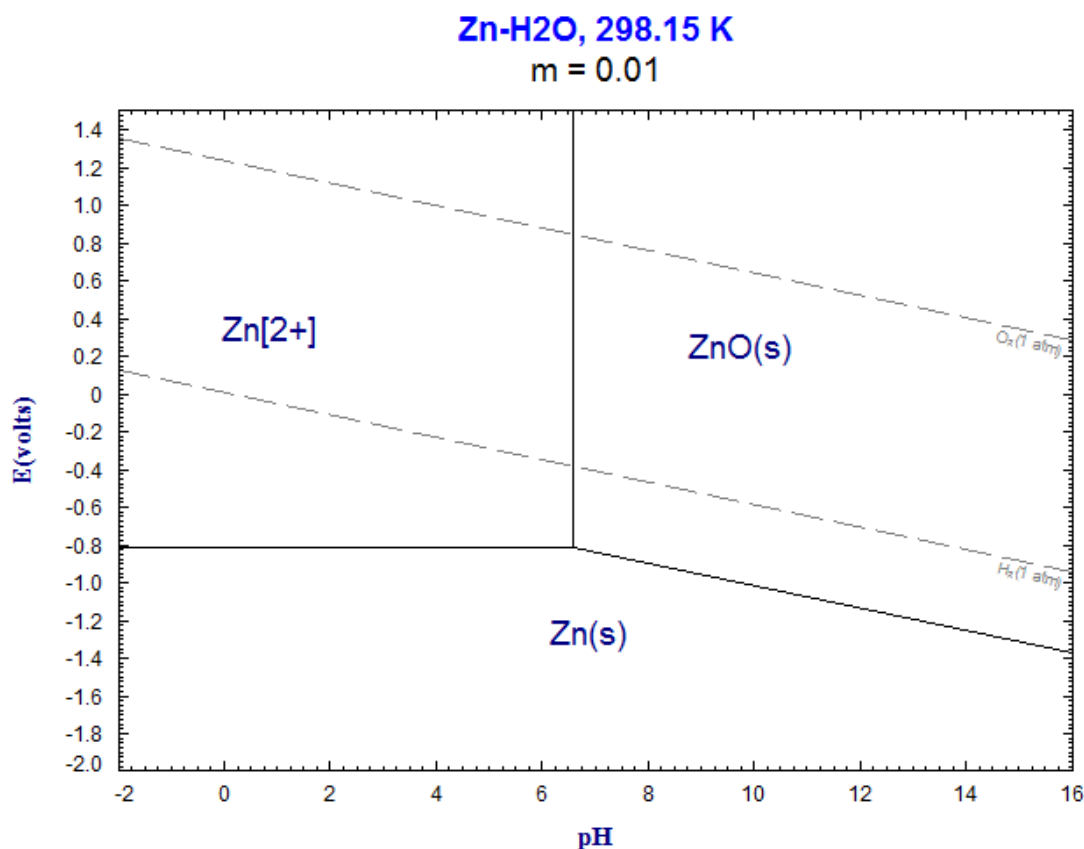


Figure 3.1: Diagramme de Pourbaix du système Zn – H₂O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [Zn] = 0,01 M

Pour le système P-H₂O, deux diagrammes E-pH peuvent être considérés. On peut effectivement considérer la phosphine ou le phosphore solide comme étant les espèces prédominantes dans la zone des potentiels les plus négatifs. La phosphine PH₃ peut être obtenue à partir du phosphore selon l'équation de réaction suivante : $\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{PH}_3(\text{g})$ avec $E_{\text{P}/\text{PH}_3}^0 \approx -0,1\text{V}$ (Équation 3.1).

La formation de phosphine pourrait être limitée ou ne pas avoir lieu dans le cas où le phosphore est utilisé dans une réaction à cinétique plus rapide.

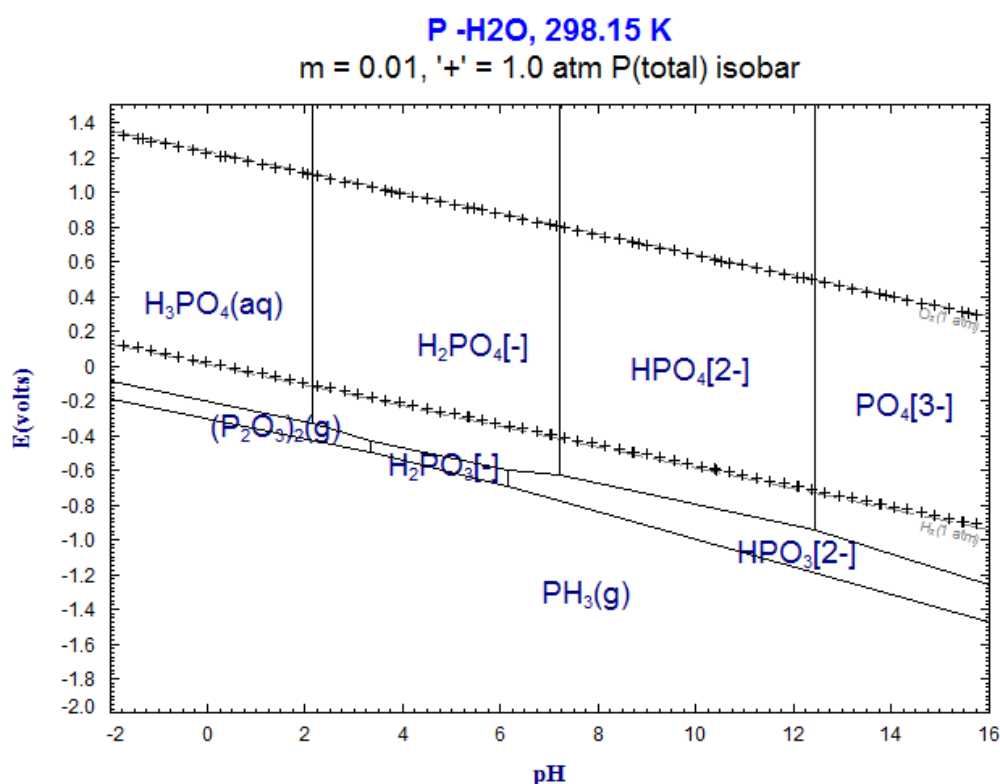


Figure 3.2: Diagramme de Pourbaix du système P – H₂O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [P] = 0,01 M en considérant PH₃

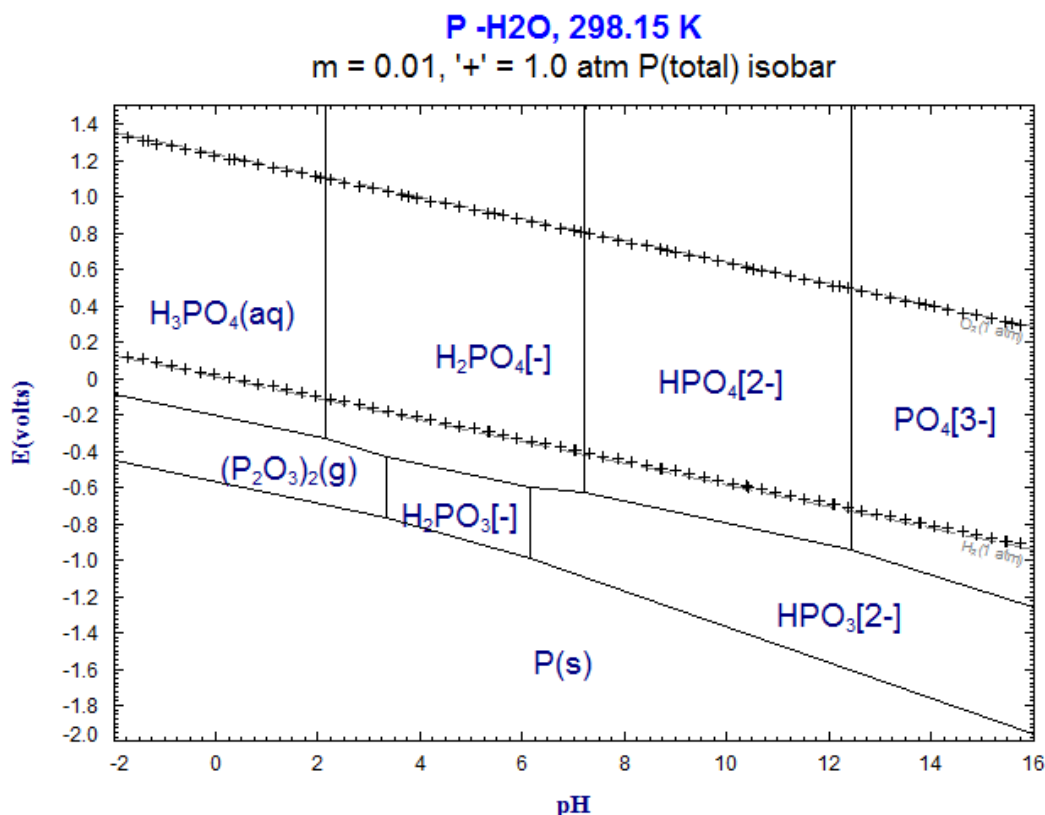


Figure 3.3: Diagramme de Pourbaix du système P – H₂O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [P] = 0,01 M en ne considérant pas PH₃

3.2 Système Zn-P-H₂O

Nous traçons les diagrammes E-pH des systèmes P-Zn-H₂O à température constante (T=25°C) et à pression constante (p=1atm) selon différents ratios de concentrations : $0 < [\text{Zn}]/([\text{Zn}]+[\text{P}]) < 0.333$, $0.333 < [\text{Zn}]/([\text{Zn}]+[\text{P}]) < 0,6$ et $0,6 < [\text{Zn}]/([\text{Zn}]+[\text{P}]) < 1$. Nous négligeons la formation de la phosphine dans le tracé de ces diagrammes.

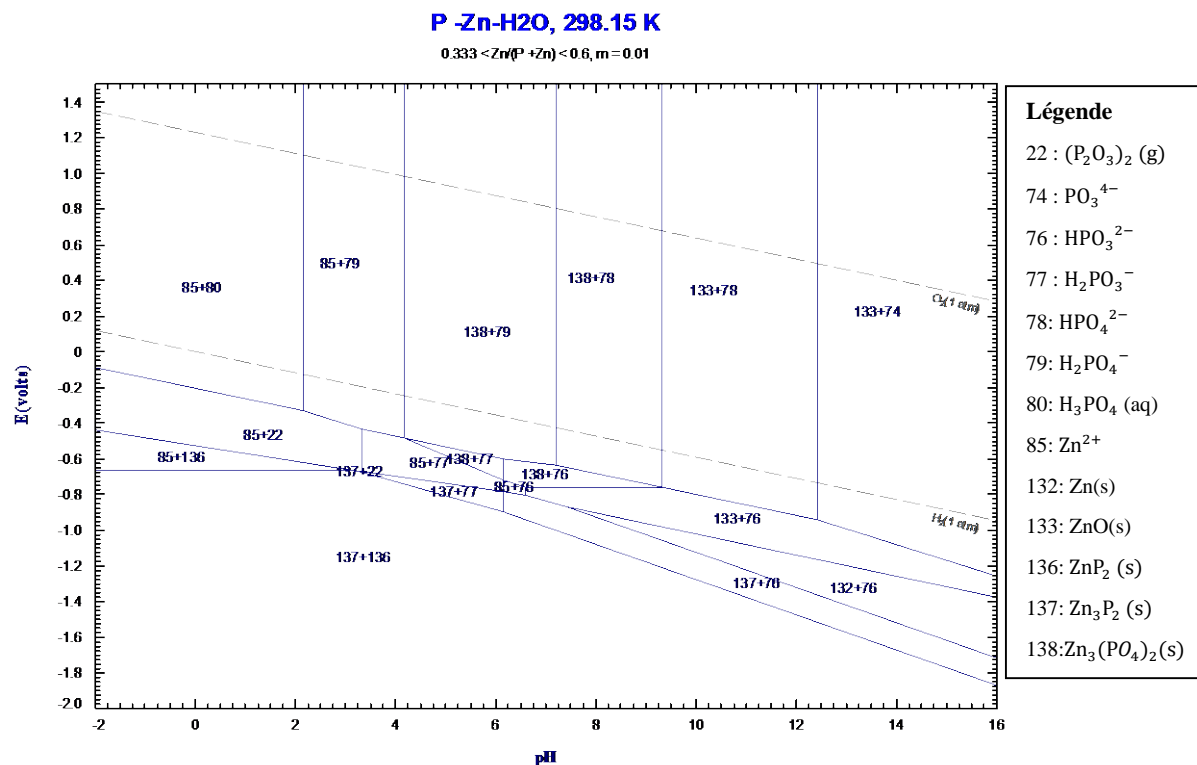


Figure 3.4: Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H₂O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et $0,333 < [\text{Zn}]/[\text{Zn}+\text{P}] < 0,6$

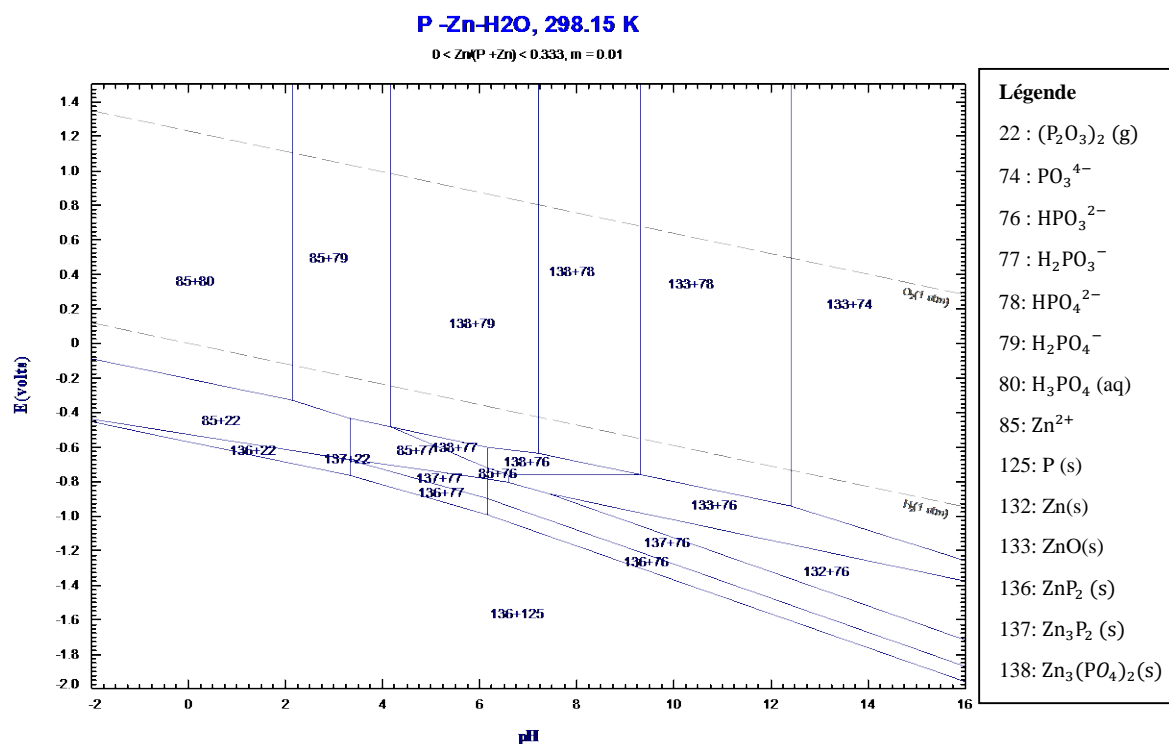


Figure 3.5: Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H₂O obtenu avec le logiciel FACTSAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et [Zn]/[Zn+P] < 0,333

3.3 Système Zn-Glycine-H₂O

Afin de tracer le diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H₂O, on trace dans un premier temps le diagramme de prédominance de la glycine :



Figure 3.7: Diagramme de prédominance de la glycine

Avec les espèces GH₂⁺, GH[±] et G⁻ correspondant respectivement à :

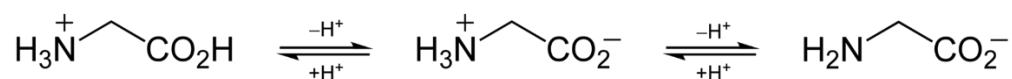


Figure 3.8: Schéma des espèces GH₂⁺, GH[±] et G⁻

L'article (Ortiz-Aparicio et al., 2007) nous fournit le diagramme de prédominance de Zn(II) en présence de glycine

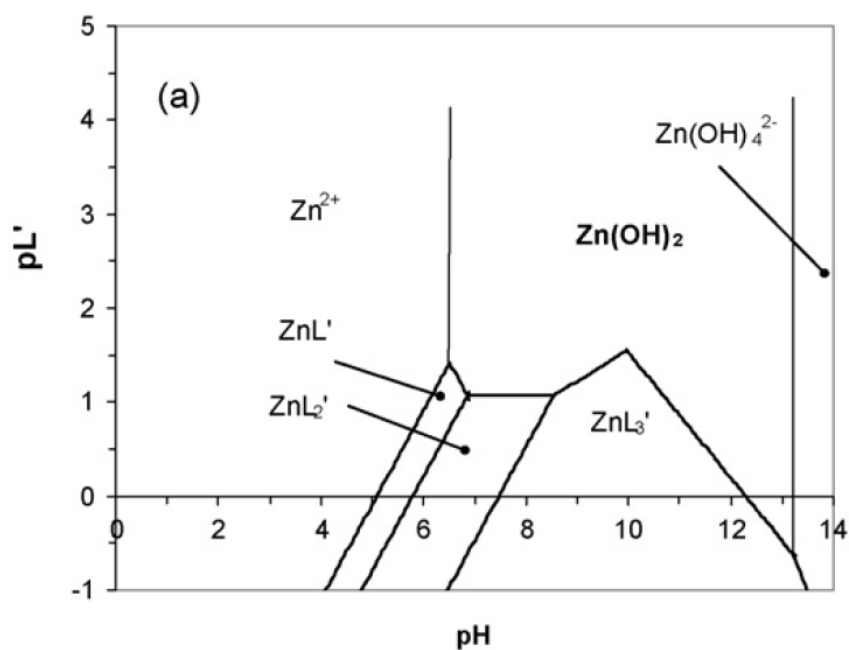


Figure 3.9: Diagramme de prédominance de Zn(II) en présence de glycine avec $L' = GH^{\pm}$ (Ortiz-Aparicio et al., 2007)

Il faut donc dessiner différents diagrammes E-pH pour les six cas suivants :

Tableau 3.1: Liste des différentes situations pour lesquelles un diagramme E-pH est tracé

N°	[Glycine](M)	[Zn ²⁺](M)
1	2	0,01
2	2	0,1
3	1	0,01
4	1	0,1
5	0,5	0,01
6	0,5	0,1

D'après le paragraphe 2.5.1.6, l'énergie d'activation nécessaire à la formation des complexes $Zn(GH^{\pm})^{2+}$, $Zn(GH^{\pm})_2^{2+}$ et $Zn(GH^{\pm})_3^{2+}$ est faible et ayant $[glycine] \gg [Zn^{2+}]$, on fait donc l'hypothèse que tout le Zn^{2+} présent en solution est sous forme complexée. Dans les conditions expérimentales dans lesquelles on travaillera ($pH=9$ et $0,5M < [Glycine] < 2M$), la forme prédominante de Zn(II) sera $Zn(GH^{\pm})_3$. On en déduit que $[Glycine \text{ non complexée}] = [Glycine] - 3[Zn^{2+}]$. En particulier, dans le cas où $[Zn^{2+}] = 0,01M$, on peut même supposer que $[Glycine \text{ non complexée}] \approx [Glycine]$.

On en déduit les valeurs suivantes de $[Glycine \text{ non complexée}]$ et de $p[Glycine \text{ non complexée}]$:

Tableau 3.2: Tableau récapitulatif des six scénarios et les valeurs $[Glycine \text{ non complexée}]$ et $p[Glycine \text{ non complexée}]$

N°	[Glycine](M)	[Zn ²⁺](M)	[Glycine non complexée](M)	$p[Glycine \text{ non complexée}]$
1	2	0,01	2	-0,301
2	2	0,1	1,7	-0,230
3	1	0,01	1	0
4	1	0,1	0,7	0,155

5	0,5	0,01	0,5	0,301
6	0,5	0,1	0,2	0,700

D'après la figure 3.9 et le tableau 3.2, on peut déduire que le diagramme de prédominance de Zn(II) pour une concentration en glycine fixée est de la forme suivante, en considérant les valeurs limites de pH a, b, c, d et e qui varient en fonction des cas 1 à 6 :

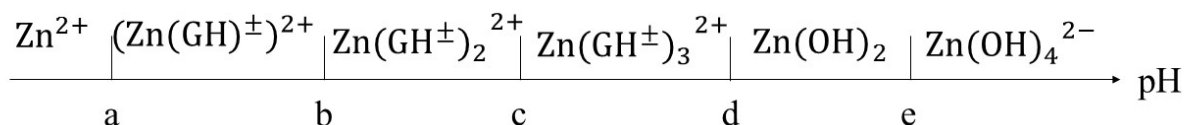


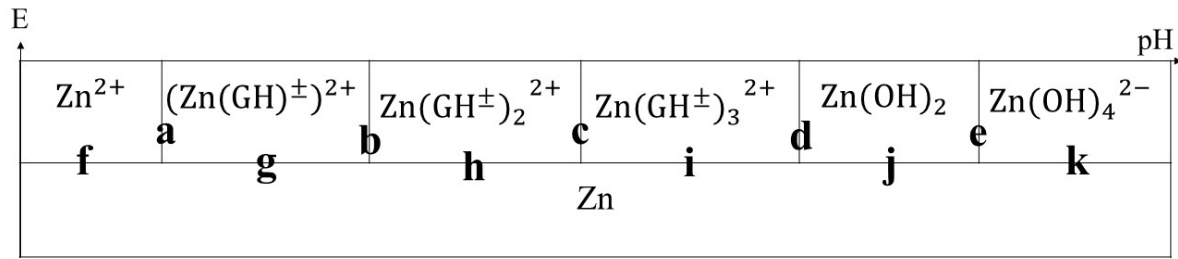
Figure 3.10: Diagramme de prédominance de Zn(II) pour une concentration en glycine fixée

Ce diagramme de prédominance de Zn(II) a la même forme pour l'ensemble des cas 1 à 6. Les valeurs limites de pH a, b, c, d et e sont déterminées à l'aide de la figure 3.9.

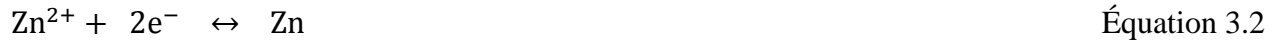
Tableau 3.3: Récapitulatif des valeurs limites de pH a, b, c, d et e pour les scénarios 1 à 6

N°	a	b	c	d	e
1	4,8	5,5	7,1	12,9	13,1
2	4,9	5,6	7,2	12,8	13,1
3	5,05	5,8	7,5	12,3	13,1
4	5,3	6	7,7	12	13,1
5	5,4	6,1	7,8	11,9	13,1
6	5,8	6,5	8,2	11,2	13,1

Tableau 3.4: Organigramme préparatoire pour le tracé du diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H₂O



Segment f

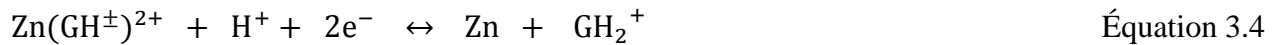


$$E_f \approx E_f^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^0} \quad \text{avec } E_f^0 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V} \quad \text{Équation 3.3}$$

Tableau 3.5 : Valeurs de E_f en fonction de la concentration en zinc

	$[\text{Zn}^{2+}] = 0,01\text{M}$	$[\text{Zn}^{2+}] = 0,1\text{M}$
E_f	-0,82V	-0,79V

Segment g



$$E_g \approx E_g^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}(\text{GH}^\pm)^{2+}][\text{H}^+]}{C^0[\text{GH}_2^+]} = E_g^0 - 0,03\text{pH} + 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{GH}_2^+]} \quad \text{Équation 3.5}$$

$$\text{car } [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}(\text{GH}^\pm)^{2+}]$$

Or par continuité, à $\text{pH}=\text{a}$, $E_h = E_f$.

Segment h



$$E_h \approx E_h^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}(\text{GH}^\pm)_2^{2+}][\text{H}^+]^2}{C^0[\text{GH}_2^+]^2} = E_h^0 - 0,06\text{pH} + 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]C^0}{[\text{GH}_2^+]^2} \quad \text{Équation 3.7}$$

$$\text{car } [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}(\text{GH}^\pm)_2^{2+}]$$

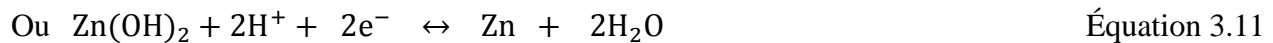
Or par continuité, à $\text{pH}=\text{b}$, $E_h = E_g$.

Segment i

$$E_h \approx E_h^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}(\text{GH}^\pm)_3^{2+}][\text{H}^+]^3}{C^0[\text{GH}_2^+]^3} = E_h^0 - 0,09\text{pH} + 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]C^{0,2}}{[\text{GH}_2^+]^3} \quad \text{Équation 3.9}$$

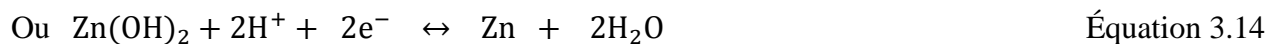
$$\text{car } [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}(\text{GH}^\pm)_3^{2+}]$$

Or par continuité, à pH=c, $E_h = E_i$.

Segment j

$$E_j \approx E_j^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2 = E_h^0 - 0,06\text{pH} \quad \text{Équation 3.12}$$

Or par continuité, à pH=d, $E_j = E_i$.

Segment k

$$E_j \approx E_j^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^4 = E_h^0 - 0,12\text{pH} \quad \text{Équation 3.15}$$

Or par continuité, à pH=e, $E_j = E_k$.

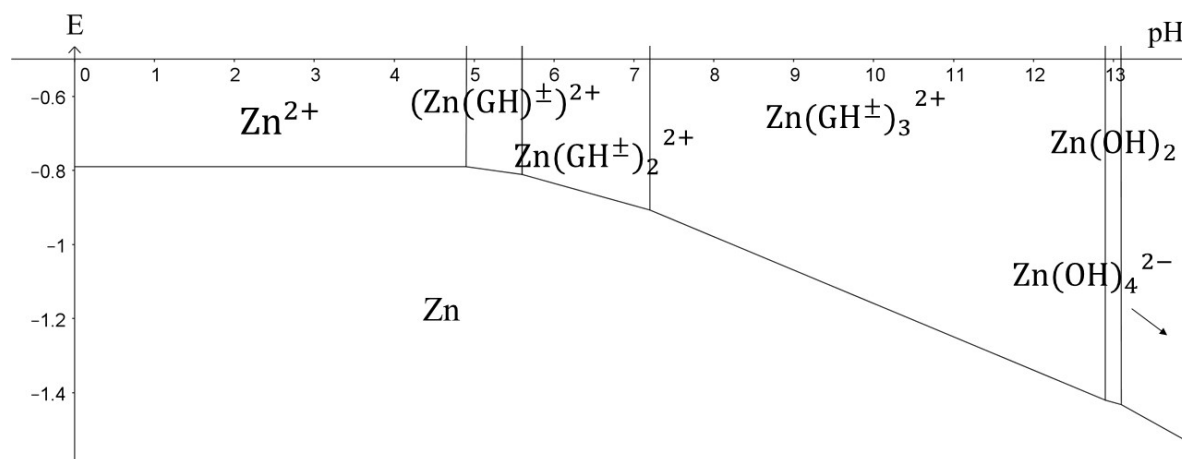


Figure 3.11: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H₂O dans le scénario n°1

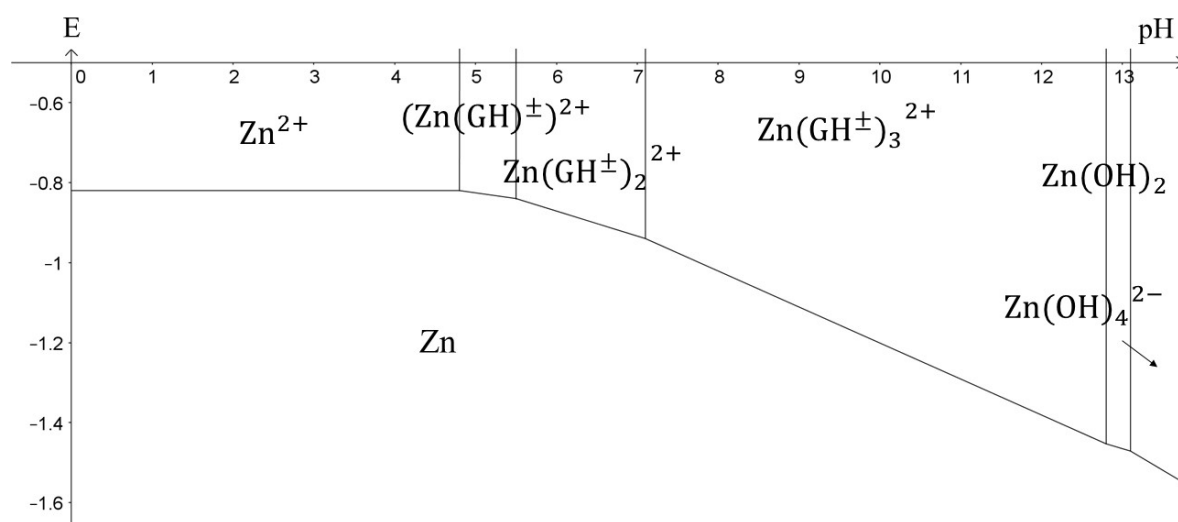


Figure 3.12: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H₂O dans le scénario n°2

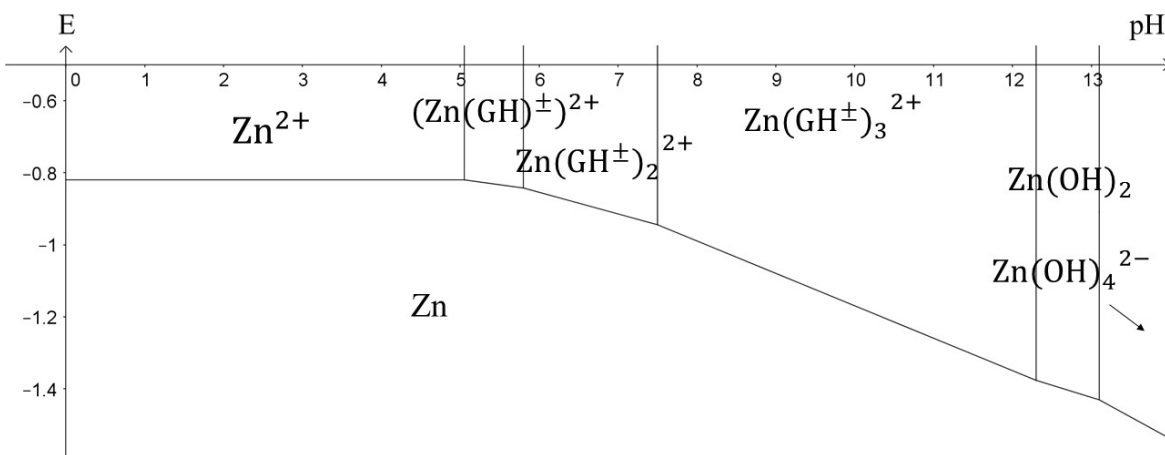


Figure 3.13: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine- H_2O dans le scénario n°3

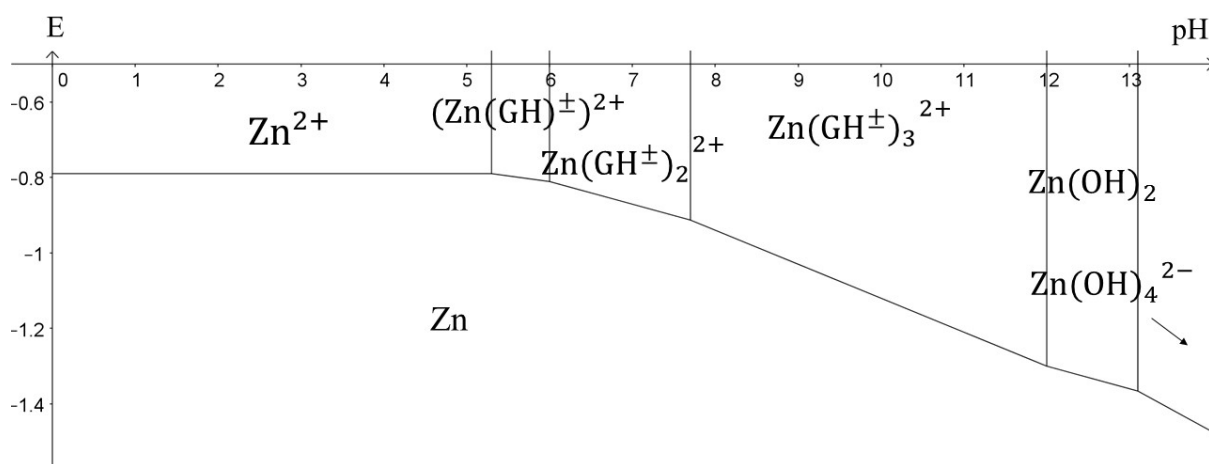


Figure 3.14: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine- H_2O dans le scénario n°4

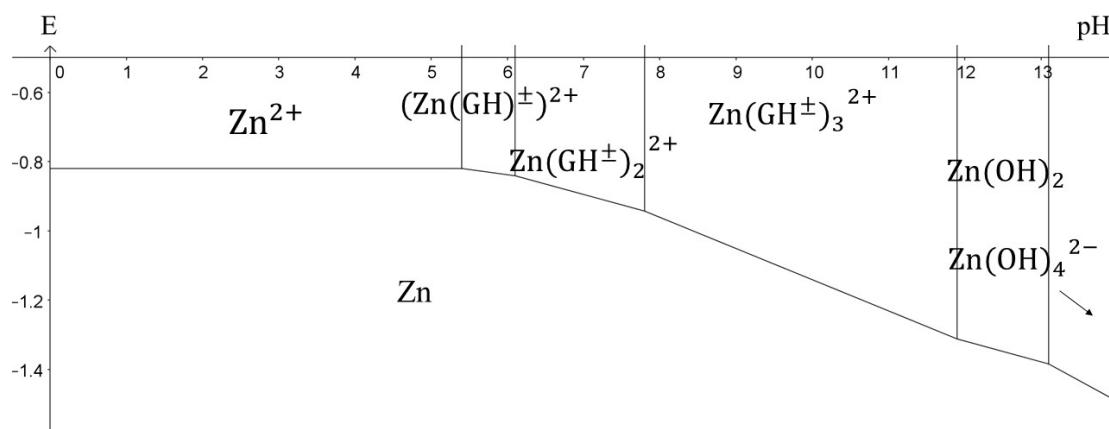


Figure 3.15: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H₂O dans le scénario n°5

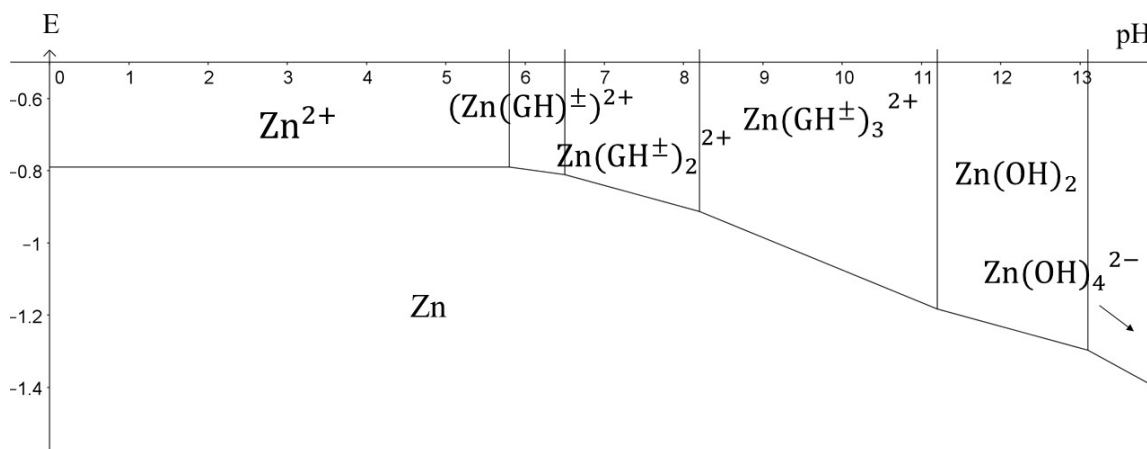


Figure 3.16: Diagramme E-pH du système Zn-Glycine-H₂O dans le scénario n°6

La présence de glycine va déplacer l'équilibre du couple Zn(II)/Zn(0) à des potentiels plus négatifs. Ainsi, le potentiel du couple Zn(II)/Zn(0) sera inférieur au potentiel du couple P(II)/P(s). Si nous nous plaçons à pH=9, nous aurons le Zn(II) sous forme de $\text{Zn}(\text{GH}^\pm)_3^{2+}$.

A pH=9, nous aurons les potentiels d'équilibre suivants :

Tableau 3.6 : Valeur des potentiels d'équilibre pour le couple $\text{Zn}(\text{GH}^\pm)_3^{2+}/\text{Zn}$ à pH=9 pour les différents scénarios

Scénario	$E_{\text{eqZn}(\text{GH}^\pm)_3^{2+}/\text{Zn}}$ (V vs SHE)
1	-1,1
2	-1,07
3	-1,08
4	-1,03
5	-1,05
6	-0,99

Les potentiels d'équilibre pour le couple $\text{Zn}(\text{GH}^\pm)_3^{2+}/\text{Zn}$ à pH=9 varient entre -1,1V vs SHE et -0,99V vs SHE.

Ainsi, nous travaillerons à pH = 9 afin d'avoir le zinc complexé sous la forme $\text{Zn}(\text{GH}^\pm)_3^{2+}$, et pour ne pas descendre à des potentiels trop négatifs lors de la voltammétrie cyclique pour limiter la formation de dihydrogène sur notre électrode de travail. D'un point de vue thermodynamique, la présence de glycine favorise la formation du phosphore par rapport à celle à du zinc.

CHAPITRE 4 EXPÉRIMENTATION

Tous les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel standard ESH.

4.1 Protocole expérimental

Le montage utilisé pour réaliser les expériences de voltammétrie cyclique et les dépôts potentiostatique est un montage à trois électrodes. L'électrode de travail utilisée est une électrode d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). L'électrode de référence est l'électrode Ag/AgCl/Sat. KCl dont le potentiel standard est de +0,197 V vs ESH, et la contre-électrode est une feuille de platine. Les échantillons de FTO utilisés comme électrode ont une surface de 1cm x 3cm et ont une résistivité de 36 Ω . Ces échantillons sont traités par immersion dans de l'acétone pendant 15 min dans un bain ultrasonique, puis par immersion dans de l'eau dé-ionisée dans un bain ultrasonique pendant 15 min. Le contrôle des paramètres de l'électrodéposition (intensité, potentiel, vitesse de balayage de l'intensité ou du potentiel) est effectué par un potentiostat (modèle Princeton Applied Research 273A).

Des agents de grade chimique et de pureté >99% sont utilisés. L'espèce générant des ions phosphore utilisée est le $(\text{NaPO}_3)_6$. L'espèce générant des ions Zn(II) utilisée est le ZnCl_2 . L'électrolyte support utilisé est du NaCl. La concentration de l'électrolyte support est fixée à 0,5M. La glycine sera utilisée comme additif dans les expériences d'électrodéposition. Ces espèces sont dissoutes dans de l'eau dé-ionisée milli-Q de résistivité 18,3 M Ω à température ambiante. Le pH des solutions est fixé à 9. Il est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

Une plaque à agitation magnétique est utilisée pour maintenir le milieu réactionnel homogène et uniforme. La température est fixée à 25°C à l'aide d'un thermostat à circulation qui permet le contrôle de la température entre 20°C et 95°C. La désoxygénation du milieu réactionnel est réalisée à l'aide d'une arrivée de gaz au diazote.

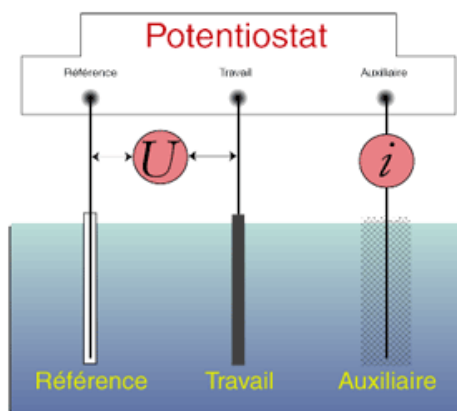


Figure 4.1: Schéma d'un montage à trois électrodes

Nous réalisons dans un premier temps des expériences d'électrodéposition sans glycine. Nous nous plaçons dans les conditions expérimentales décrites précédemment : $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=9$. Nous faisons varier la concentration en $(\text{NaPO}_3)_6$ et ZnCl_2 . La concentration de l'électrolyte support est fixée à 0,5M.

Tableau 4.1: Liste d'expériences menées sans glycine

Expérience n°	[NaCl] (M)	[ZnCl ₂] (M)	[(Na(PO ₃) ₆)] (M)	Ratio [Zn]/[P]
1	0,5	0,01	0,0002	10
2	0,5	0,01	0,0003	5
3	0,5	0,01	0,002	1
4	0,5	0,01	0,008	0.2
5	0,5	0,01	0,017	0.1

Dans un second temps, nous réalisons les expériences d'électrodéposition en présence de glycine. Nous faisons varier la concentration en glycine, $(\text{NaPO}_3)_6$ et ZnCl_2 . La concentration de l'électrolyte support est fixée à 0,5M.

Tableau 4.2: Liste d'expériences menées en présence de glycine

Expérience n°	[Glycine] (M)	[NaCl] (M)	[ZnCl ₂] (M)	[(Na(PO ₃) ₆)] (M)	Ratio [Zn]/[P]
1	0,5	0,5	0,01	0,017	0,1
2	0,5	0,5	0,01	0,008	0,2
3	0,5	0,5	0,01	0,003	0,5
4	0,5	0,5	0,01	0,002	1

5	0,5	0,5	0,01	0,0003	5
6	0,5	0,5	0,01	0,0002	10
7	0,5	0,5	0,1	0,033	0,5
8	0,5	0,5	0,1	0,017	1
9	0,5	0,5	0,1	0,003	5
10	0,5	0,5	0,1	0,002	10
11	1	0,5	0,01	0,017	0,1
12	1	0,5	0,01	0,008	0,2
13	1	0,5	0,01	0,003	0,5
14	1	0,5	0,01	0,002	1
15	1	0,5	0,01	0,0003	5
16	1	0,5	0,01	0,0002	10
17	1	0,5	0,1	0,033	0,5
18	1	0,5	0,1	0,017	1
19	1	0,5	0,1	0,003	5
20	1	0,5	0,1	0,002	10
21	2	0,5	0,01	0,017	0,1
22	2	0,5	0,01	0,008	0,2
23	2	0,5	0,01	0,003	0,5
24	2	0,5	0,01	0,002	1
25	2	0,5	0,01	0,0003	5
26	2	0,5	0,01	0,0002	10
27	2	0,5	0,1	0,033	0,5
28	2	0,5	0,1	0,017	1
29	2	0,5	0,1	0,003	5
30	2	0,5	0,1	0,002	10

Nous réalisons chaque expérience avec agitation. D'après (Lainer, 1970), la présence d'une agitation permet de favoriser la formation du métal le plus noble, c'est-à-dire la formation du phosphore dans notre cas.

4.2 Techniques utilisées

4.2.1 Voltammétrie cyclique

Le montage utilisé pour réaliser une voltammétrie cyclique est un montage à trois électrodes. Cette technique est très utilisée en électrochimie pour l'étude des mécanismes de réactions électrochimiques. On fait varier continuellement le potentiel de l'électrode de travail. On part d'un potentiel initial E_0 où on suppose qu'aucune réaction ne se produit. La vitesse de balayage peut être

positive ou négative et est constante. On augmente (ou diminue) le potentiel jusqu'à un potentiel E_1 , puis on retourne à E_0 . Après avoir balayé vers les potentiels anodique, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiel cathodiques (Girault, 2007).

Un enregistreur trace le courant en fonction du potentiel. Les techniques de voltammétrie se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode E et le courant i qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. En absence d'une réaction chimique, on observe seulement un courant capacitif. Dès qu'une réaction chimique se déroule à la surface de l'électrode de travail, on observe un signal: le courant augmente ou diminue (Bard, Faulkner, Leddy, & Zoski, 1980).

Supposons que le système électrochimique $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ soit réversible et que le réducteur soit stable (à l'échelle de temps du balayage de potentiel). Lors du balayage aller, le réducteur est formé à l'électrode ; il est oxydé lors du balayage retour. En revanche, si le réducteur est instable, il n'existe pas de pic d'oxydation au balayage retour.

4.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique d'observation de la topographie des surfaces. En effet, un microscope électronique à balayage permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon solide, en donnant l'impression d'une vision en relief (Hamon, 2015). Il permet également d'obtenir des informations analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques sur la surface observée.

La microscopie électronique à balayage est fondée sur l'analyse des interactions élastiques et inélastiques entre un faisceau électronique et l'échantillon solide étudié. Les interactions inélastiques entraînent une perte d'énergie du faisceau d'électron qui est transmise principalement aux orbitales atomiques de l'échantillon étudié. Les interactions élastiques se font avec le noyau et conduisent à des changements de direction des électrons incidents et donc à des émissions différentes (PAQUETON & RUSTE, 2006):

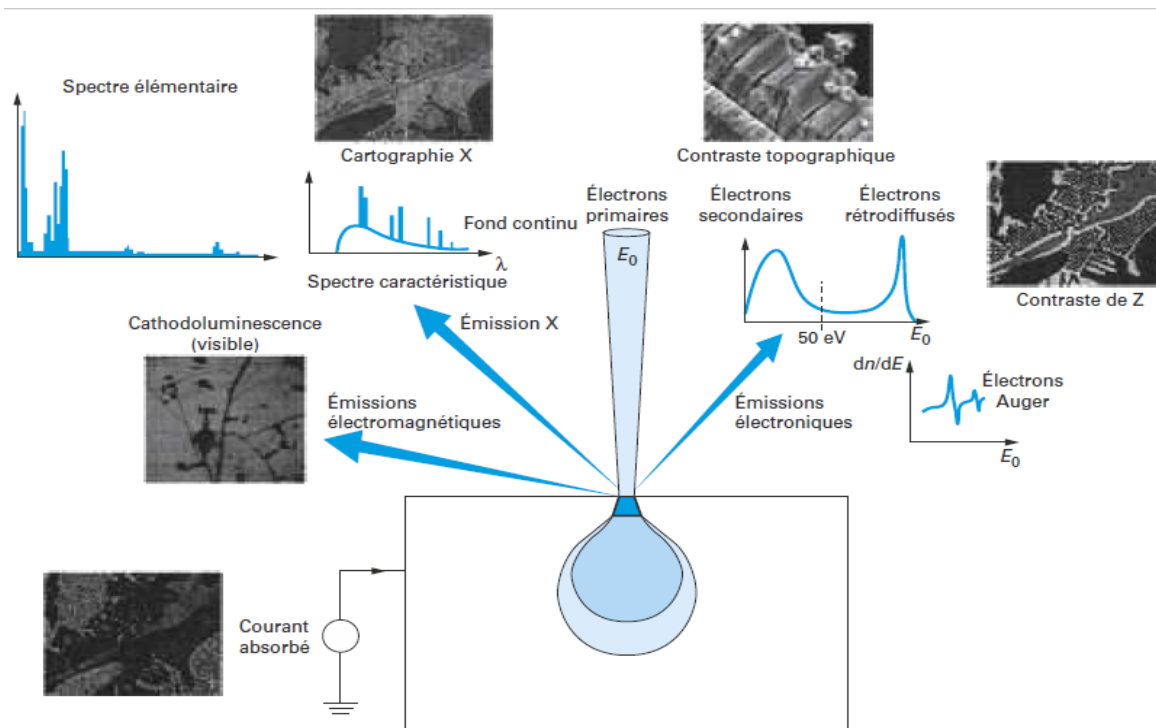
- une émission électronique rétrodiffusée, constituée d'électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et inélastiques avec les électrons orbitaux, puis

qui sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. La quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

- une émission électronique secondaire, de faible énergie (10 eV) : celle-ci résulte soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. Seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur en raison de leur faible énergie. Si une variation topographique apparaît, cela va entraîner la modification de la quantité d'électrons secondaires collectés.
- une émission d'électrons Auger, due à un mécanisme de désexcitation Auger après ionisation et constituée d'électrons d'énergie caractéristique (c'est-à-dire caractéristique de l'élément chimique excité) ;
- un courant d'électrons absorbés, principalement constitué des électrons primaires qui ne se sont pas échappés mais aussi de courant induit dans les semi-conducteurs.
- une émission d'un rayonnement électromagnétique situé dans le visible ou proche du visible, phénomène appelé cathodoluminescence, dans le cas de phases isolantes ou semi-conductrices ;
- une émission de photons très énergétiques (rayons X). Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.
- si l'échantillon est suffisamment mince (membranes organiques, lames minces...), il existe également un faisceau électronique transmis.

Ces différentes interactions permettent de caractériser la topographie et/ou de la composition de la surface.

Le microscope électronique à balayage est constitué d'un instrument qui permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés, de détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...) et de détecteurs de photons qui permettent de recueillir des signaux et de former des images significatives (PAQUETON & RUSTE, 2006).



Source: (Pierron, 2015)

Figure 4.2: Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon

4.2.3 Analyse dispersive en énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS) est une méthode d'analyse qui est souvent couplée à la microscopie électronique par balayage (MEB).

Dans le microscope électronique à balayage, le faisceau d'électrons primaires interagit avec les atomes de l'échantillon, ce qui peut conduire à l'émission de rayons X comme nous l'avons vu précédemment (Group, 2015). Un détecteur situé dans la chambre du microscope permet de détecter et d'enregistrer ce rayonnement X. Un de détecteurs pouvant être utilisés est le détecteur fonctionnant en dispersions d'énergie (EDS).

Le traitement des signaux X permet de mener une analyse à la fois qualitative et quantitative. En effet, elle permet (Group, 2015):

- de trier les photons par énergie et d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique

- de compter les photons qui ont la même énergie.

En revanche, l'analyse EDS ne permet pas de détecter des photons X de trop basse énergie.

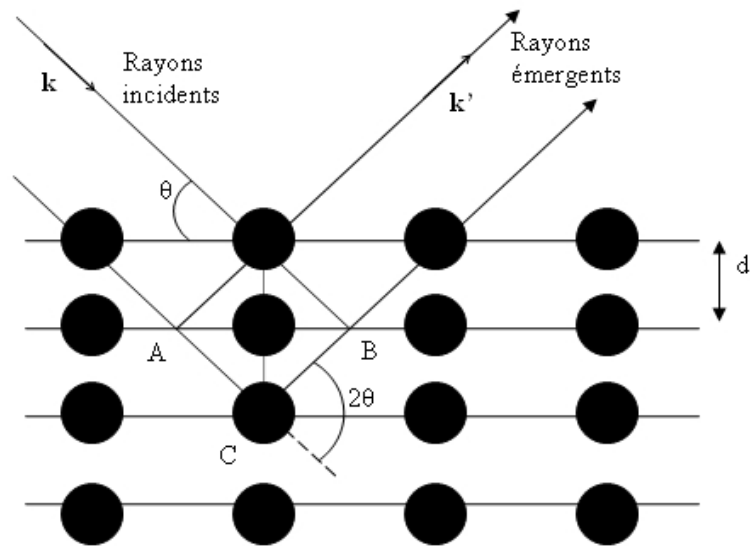
Les détecteurs fonctionnant en dispersion d'énergie sont constitués d'une partie active en silicium. Les photons X incidents vont conduire à la formation de paires électrons/trous dans le silicium. Une polarisation du détecteur va entraîner la migration des électrons vers l'anode et l'apparition d'un courant de fuite. L'intensité de ce courant est proportionnelle à l'énergie du photon X incident. L'EDS nous permet d'accéder à une analyse précise de surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'analyse nous permet de déterminer les éléments chimiques présents dans l'échantillon étudié, et de faire ressortir par la distribution latérale d'éléments.

4.2.4 Diffraction X (XRD)

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon solide étudié avec des rayons X. On étudie alors les rayons X diffusés. On va s'intéresser à leur orientation dans l'espace et à leur intensité. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. L'intensité sera donc maximale dans certaines directions (Graziella, 2000).

Un cristal peut être représenté comme la répétition périodique tridimensionnelle d'atomes ou molécules. L'angle d'incidence des rayons X sur le plan réticulaire est noté θ . La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2d \sin\theta$. La loi de Bragg nous indique que les rayons lumineux interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un multiple de la longueur d'onde: $2d \sin\theta = p\lambda$ où p est un nombre entier (Christophe Aronica, 2009).

La position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau cristallin. L'intensité mesurée qui est proportionnelle au carré du module du facteur de structure permet de déterminer la nature atomique des éléments chimiques et leur position dans la maille. Tous ces éléments nous permettent alors de décrire complètement le motif cristallin.



Source : <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>

Figure 4.3: Schéma de principe de la diffraction X (condition de Bragg pour l'obtention d'interférence constructives)

CHAPITRE 5 RESULTATS ET ANALYSE

5.1 Étude de l'électrodéposition sans glycine

Les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel de l'électrode standard à hydrogène (ESH) avec $E=0,0$ V.

5.1.1 Voltammétrie cyclique

Différents résultats d'expériences de voltammétrie cyclique réalisées sur le support en présence d'électrolyte support 0.5M NaCl et d'espèces de Zn et P, et sans la présence de l'additif glycine sont présentés aux Figure 5.1 à **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

On observe la présence de deux pics cathodiques nets a et b et un pic anodique c pour les expériences 1 à 4 (Tableau 4.1), c'est-à-dire pour des ratios compris entre $0,2 \leq [Zn]/[P] \leq 10$. En revanche, le pic b n'apparaît pas clairement pour l'expérience 5 (Tableau 4.1) où $[Zn]/[P] = 0,1$. Le pic b apparaît autour du potentiel -0,6V. Il est possible d'observer à la Figure 5.7 que la hauteur du pic b varie en fonction du ratio $[Zn]/[P]$. La tendance de cette variation est que plus le ratio $[Zn]/[P]$ est grand, plus la hauteur du pic b est grande. Ces pics peuvent être attribués à la formation de zinc, de phosphore ou de phosphure de zinc.

Le pic a apparaît autour du potentiel -0.9V. Il peut être associé à la réduction de l'eau en dihydrogène. La réaction liée au pic cathodique b est en compétition avec le dégagement d'hydrogène lié au pic a.

La hauteur du pic b semble varier avec la concentration de zinc (Figure 5.7), mais pas avec la vitesse de balayage (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Si la réaction de réduction associée au pic b était gouvernée par un processus de diffusion semi-linéaire, l'intensité du pic I_p devrait

être régie selon cette équation : $I_p = 0,4463 \text{ nF A } c_R \sqrt{\frac{nFvD_R}{RT}}$ avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans le transfert de charge, c_R la concentration en réducteur, $D_R(\text{m}^2/\text{s})$ le coefficient de diffusion du réducteur, v la vitesse de balayage, A(m^2) l'aire de l'électrode de travail, F(C/mol) la constante de Faraday, R(J.mol⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz parfaits et T(K) la température (Girault, 2007). L'intensité du pic devrait donc être proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui n'est pas observé dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** En effet,

lorsque la vitesse de balayage est égale à 100 mV/s, elle est trop élevée pour qu'on puisse observer une réaction. Ainsi, la réaction de réduction associée au pic b n'est donc probablement pas gouvernée par un processus de diffusion semi-linéaire.

Le pic c apparaît autour du potentiel -0,9V. Il peut être associé à l'oxydation d'une espèce de zinc ou de phosphore.

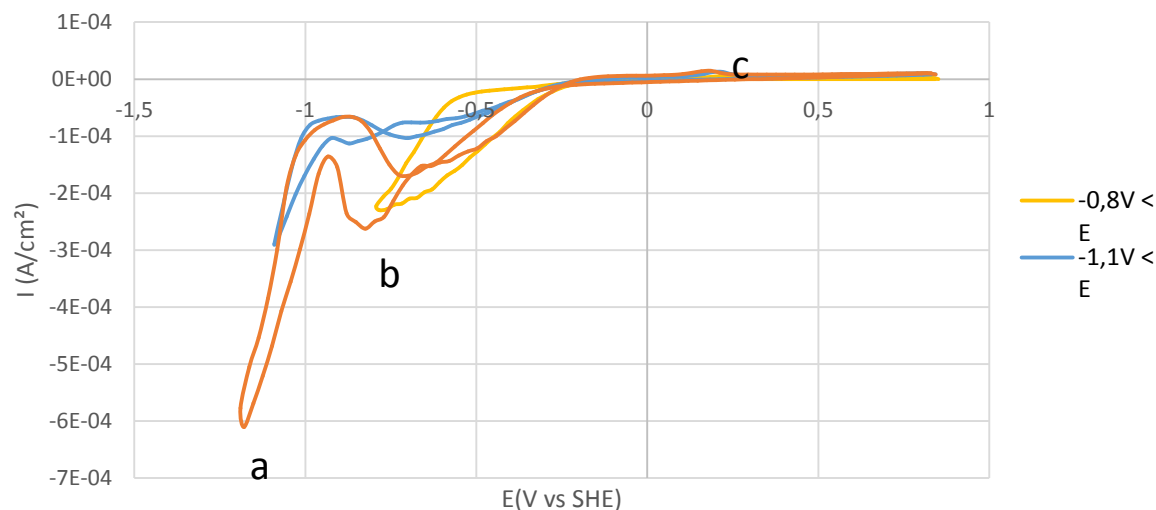


Figure 5.1: Voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites, sans glycine, $[Zn]/[P] = 10$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 1 - voir Tableau 4.1)

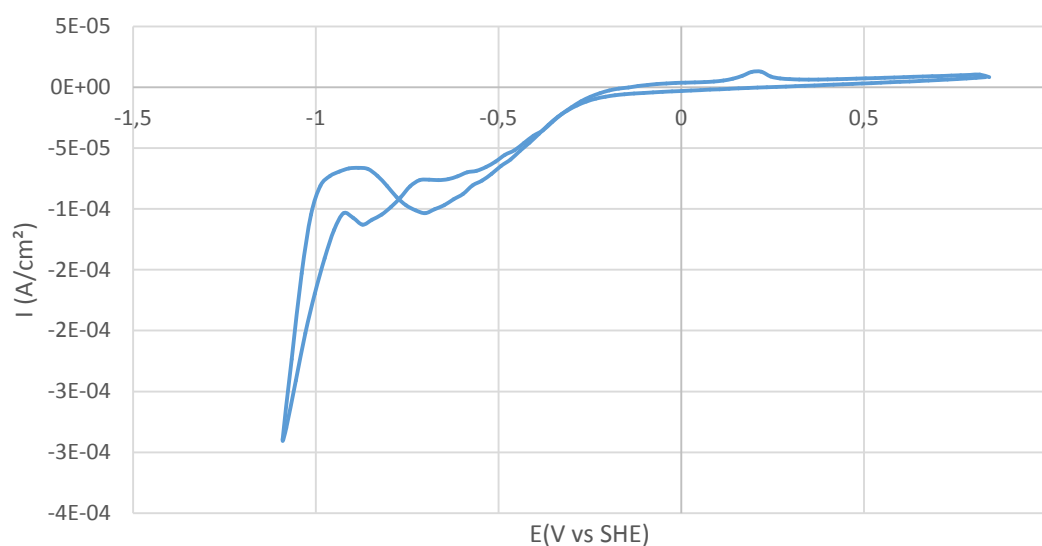


Figure 5.2: Voltammétrie cyclique pour $-1,1V < E$, sans glycine, $[Zn]/[P] = 10$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s (Expérience 1 - voir Tableau 4.1)

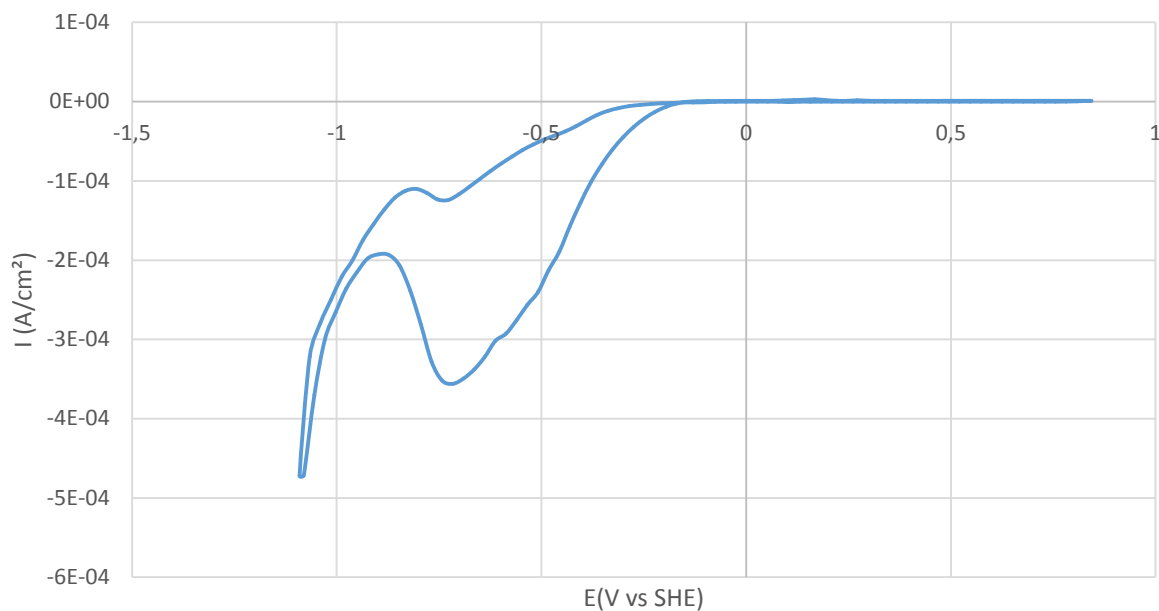


Figure 5.3: Voltammétrie cyclique pour $-1,1\text{V} < E$, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 5$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10\text{ mv/s}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.1)

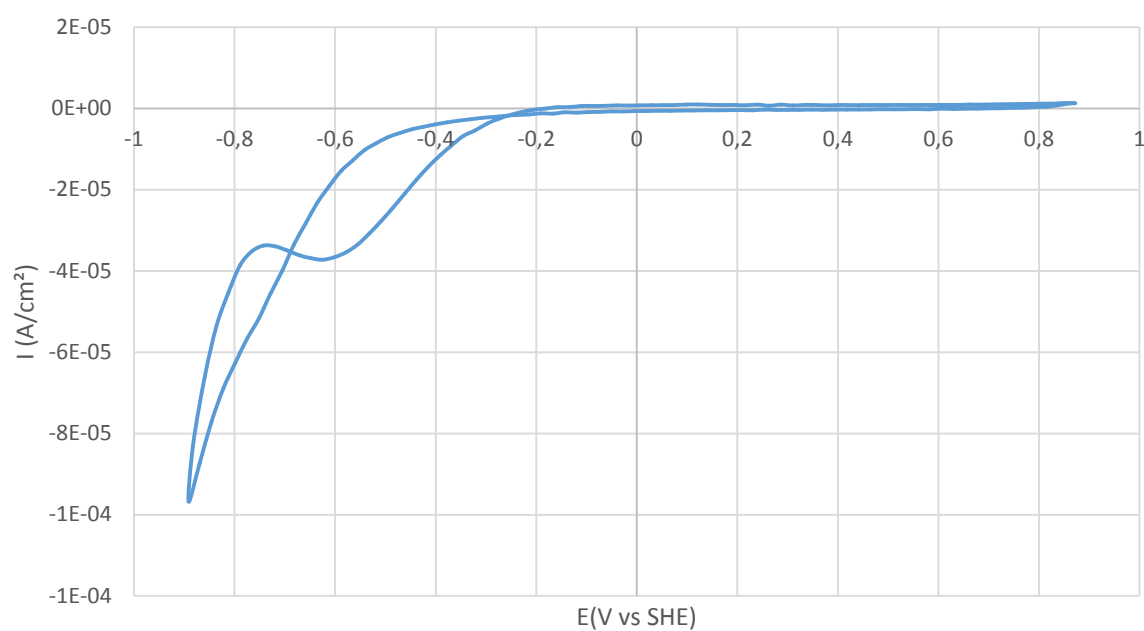


Figure 5.4: Voltammétrie cyclique pour $-0,9\text{V} < E$, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 1$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10\text{ mv/s}$ (Expérience 3 - voir Tableau 4.1)

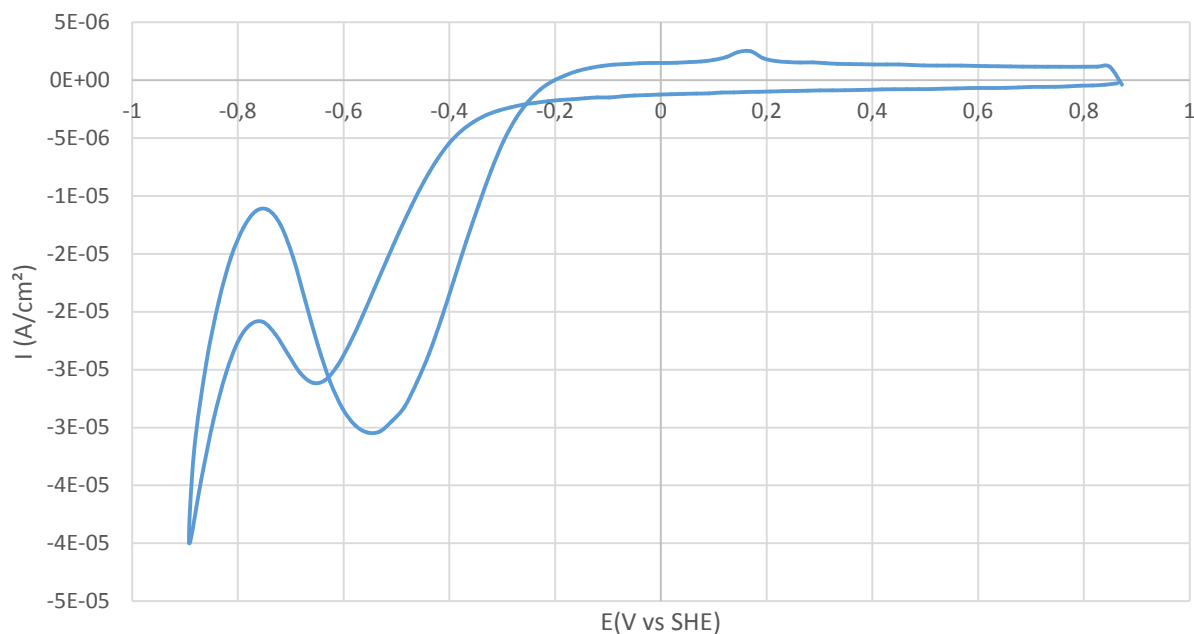


Figure 5.5: Voltammétrie cyclique pour $-0,9\text{V} < E$, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$ (Expérience 4 - voir Tableau 4.1)

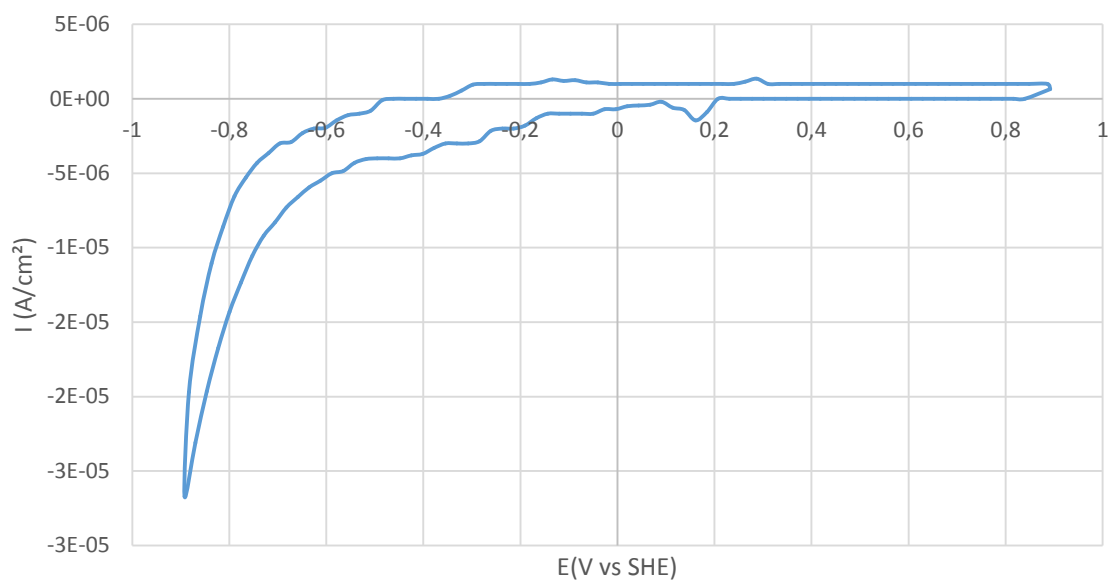


Figure 5.6: Voltammétrie cyclique pour $-0,9\text{V} < E$, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,1$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$ (Expérience 5 - voir Tableau 4.1)

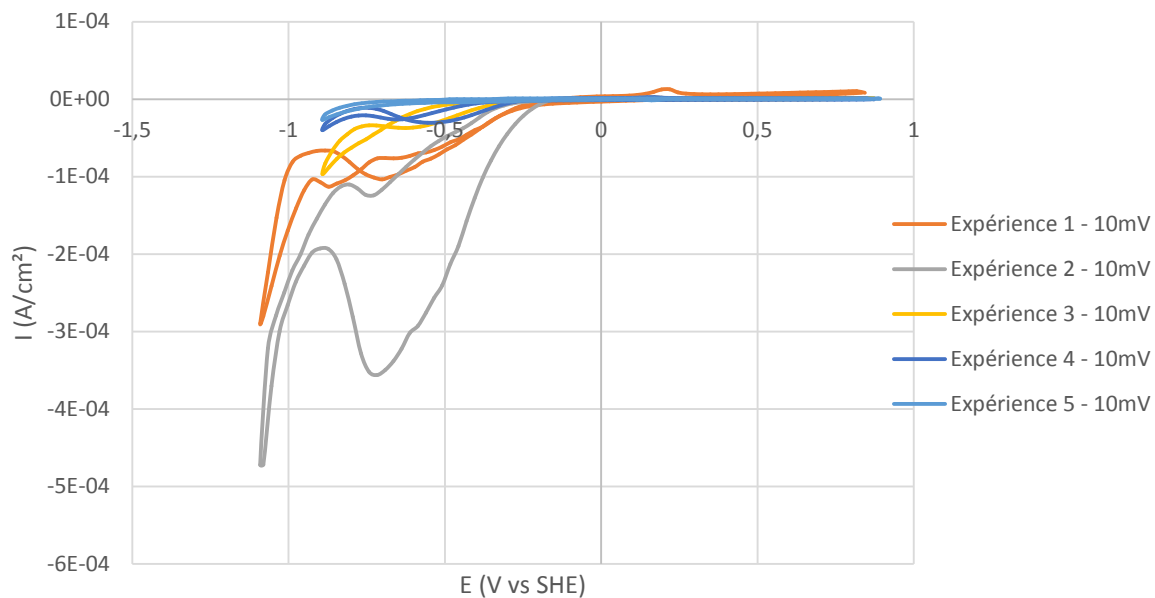


Figure 5.7: Voltammétrie cyclique pour différentes expériences du Tableau 4.1

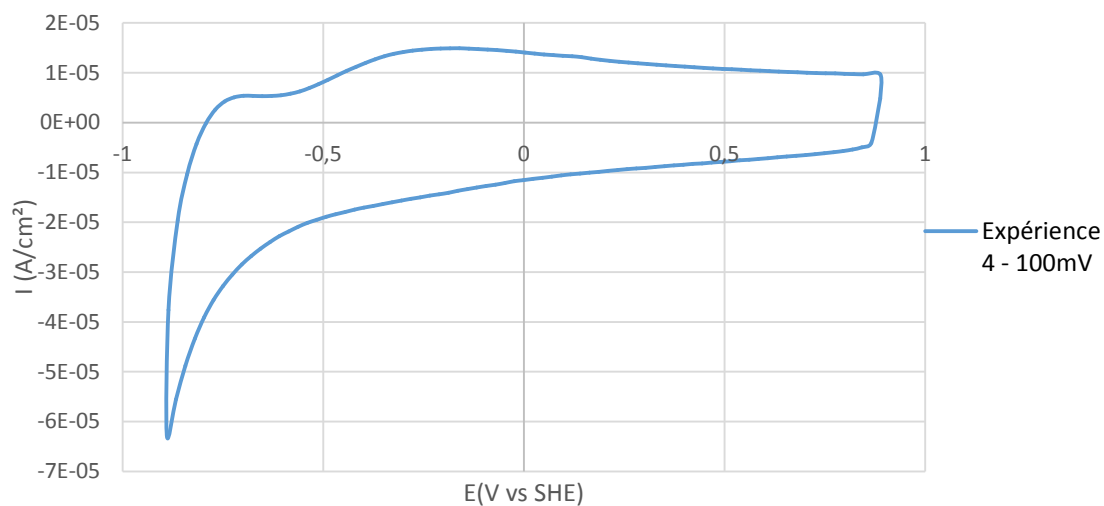


Figure 5.8: Voltammétrie cyclique pour une vitesse de balayage = 100 mV/s et pour $-0,9V < E$, sans glycine, $[Zn]/[P] = 1$, $[NaCl] = 0,5M$ (Expérience 4 - voir Tableau 4.1)

5.1.2 Identification des réactions de réduction après expérience potentiostatique grâce à la caractérisation MEB+EDS des dépôts obtenus

Les couches minces sont préparées par un dépôt potentiostatique d'une heure à $-1,0\text{V}$ vs Ag/AgCl/Sat. KCl, c'est-à-dire à $-0,8\text{V}$ vs ESH à 25°C .



Figure 5.9: Photos de l'électrode de travail après le dépôt potentiostatique d'une heure à $-0,8\text{V}$ vs ESH à 25°C . Photos disposées dans l'ordre croissant des expériences 1 à 5 du Tableau 4.1

On remarque la présence d'un dépôt grisâtre sur les électrodes de travail après le dépôt potentiostatique d'une heure à $-1,1\text{V}$ pour les expériences 1 à 3, c'est-à-dire pour des ratios compris entre $1 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 10$. On peut également noter que le dépôt de l'expérience 1 est plus uniforme que les dépôts des expériences 2 et 3. En revanche, aucun dépôt n'est observable à l'œil nu sur les électrodes de travail des expériences 4 et 5. Il est néanmoins possible d'observer la présence de cristaux sur ces électrodes. Ces cristaux correspondent probablement à des cristaux de NaCl.

Le zinc est un métal de couleur bleu-gris. Le phosphore peut être de couleur blanche, rouge ou noire. Le phosphore blanc est constitué de molécules tétraédriques P_4 . Le phosphore rouge est constitué de molécules de longueur indéterminée, mais très grande. Il existe également un phosphore noir ayant une structure similaire à celle du graphite où les atomes sont arrangés en couches. Le phosphure de zinc a lui une couleur grise noirâtre.

Ainsi, il est possible que ces dépôts grisâtres correspondent à la formation de zinc ou de phosphore de zinc. Les couches minces obtenues par dépôt potentiostatique d'une heure à -0,8V sont ensuite caractérisées par MEB-EDS. Les spectres obtenus sont présentés dans les Figure 5.10 à Figure 5.14.

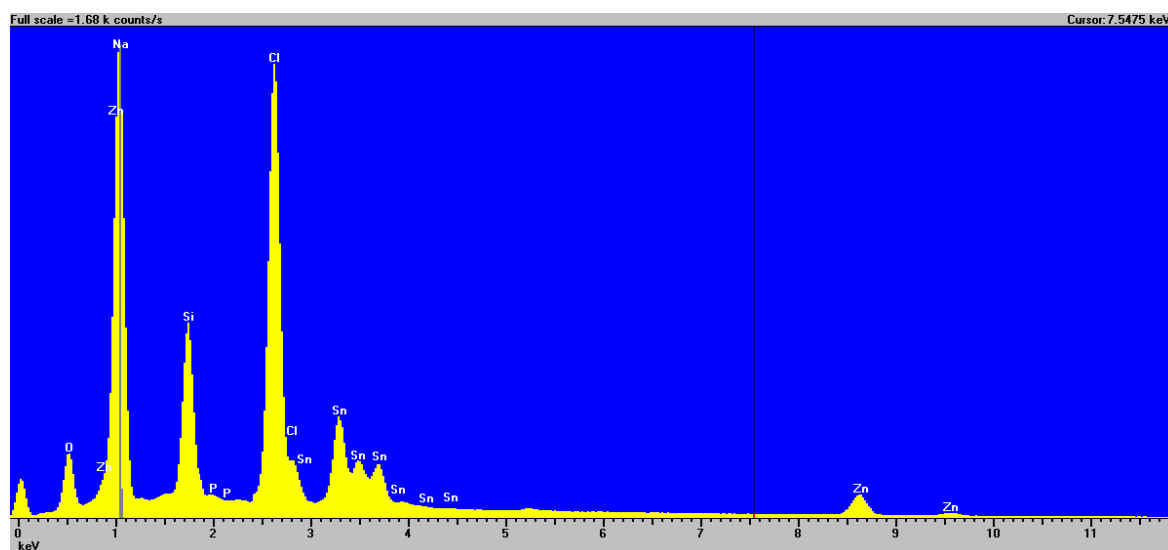


Figure 5.10: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 10$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 1 - voir Tableau 4.1)

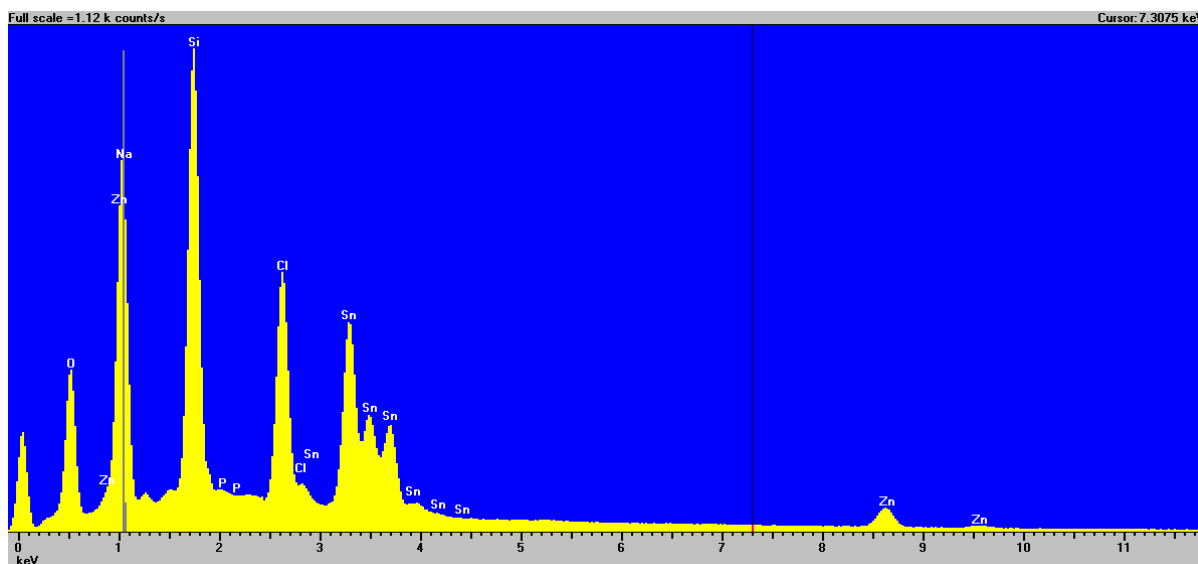


Figure 5.11: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 5$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.1)

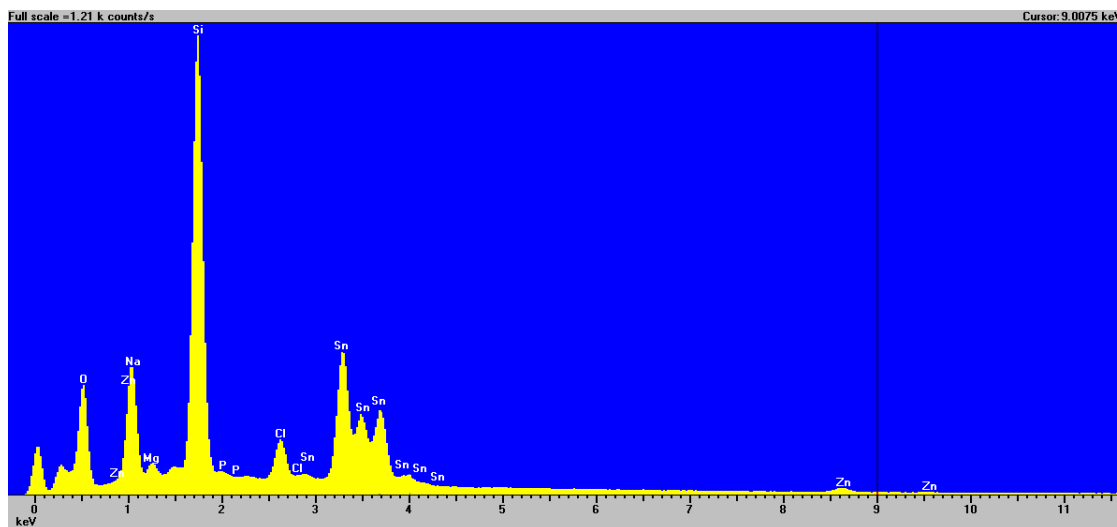


Figure 5.12: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 1$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 3 - voir Tableau 4.1)

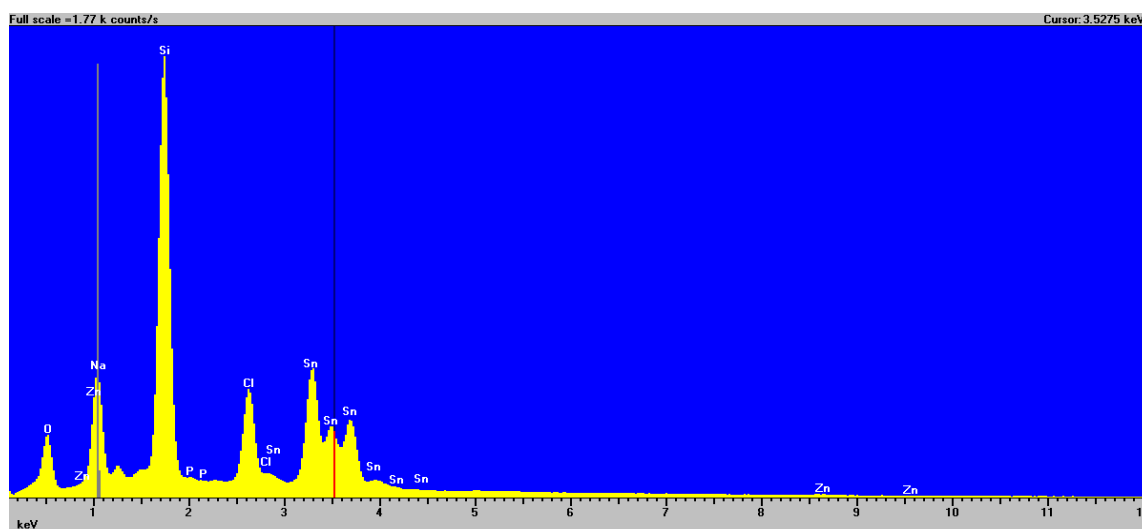


Figure 5.13: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 4 - voir Tableau 4.1)

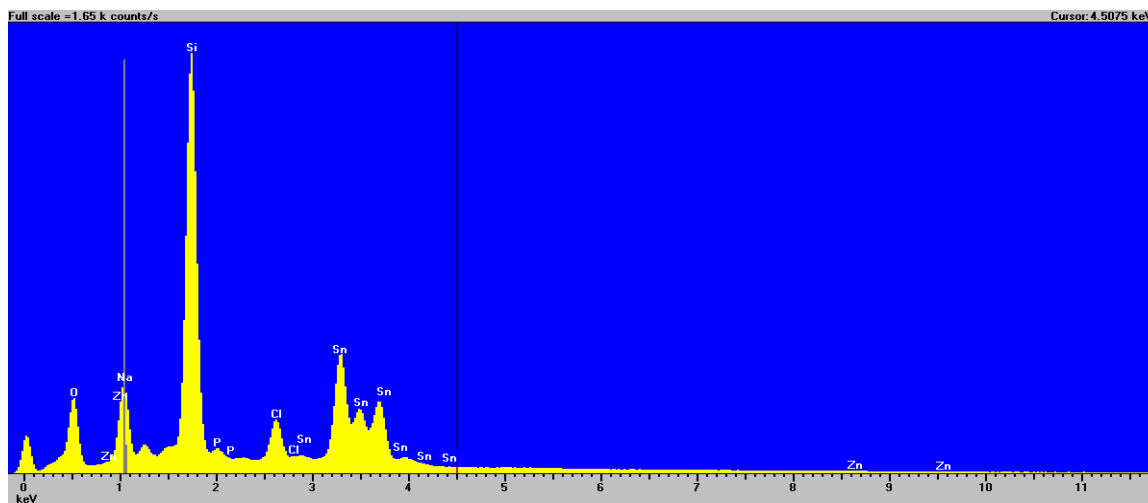


Figure 5.14: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -0,8V, sans glycine, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,1$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$ (Expérience 5 - voir Tableau 4.1)

La caractérisation qualitative effectuée par EDS montre la présence de zinc à des seuils détectables dans les échantillons 1 à 3, c'est-à-dire pour des ratios compris entre $1 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 10$. En revanche, les spectres EDS ne mettent pas en évidence la présence de phosphore dans les échantillons 1 à 3. La caractérisation qualitative effectuée par EDS ne met égale pas en évidence la présence de zinc ni celle de phosphore dans les échantillons 4 et 5 qui correspondent respectivement aux ratios $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$ et $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,1$. Les pics de zinc et phosphore n'y sont pas clairement identifiés.

L'un des problèmes observés dans ces spectres EDS est la présence d'une grande quantité de cristaux de NaCl. Cette grande quantité entraîne un « écrasement » des pics ne caractérisant pas les atomes de Na ou de Cl et rend ainsi plus difficilement identifiables les pics de zinc ou de phosphore. Il devient alors nécessaire de zoomer le spectre afin de mettre en évidence ces différents pics.

Il n'est pas très pertinent ici d'utiliser l'analyse quantitative fournie par la caractérisation par MEB+EDS. En effet, cette analyse quantitative nous donne en particulier accès au pourcentage atomique des atomes présents dans le dépôt. Néanmoins, ces valeurs sont à considérer avec prudence car la surface de notre dépôt n'est pas plane, mais irrégulière. Même si le pourcentage atomique des différents atomes détectés est normalisé par rapport à un pourcentage atomique qui

n'est pas censé varier comme celui du silicium, cela ne donnera pas une valeur complètement fiable. En effet, la caractérisation par MED-EDS se fait sur environ 10 μ m. Donc si l'épaisseur du dépôt varie, cela va également varier l'épaisseur de silicium analysée et va par conséquent faire varier le pourcentage atomique du silicium.

5.1.3 Conclusion

Ainsi, les expériences de dépôt potentiostatique en présence d'électrolyte support 0,5M NaCl et d'espèces de Zn et P, et sans la présence de l'additif glycine semblent conduire uniquement à la formation de zinc, et pas à la formation de phosphure de zinc dans le cas où le ratio est compris entre $1 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 10$, c'est-à-dire dans le cas où la concentration en zinc est supérieure à celle en phosphore, comme peuvent le suggérer le pic de réduction autour de -0,6V observés dans les courbes de voltammétrie cyclique, la présence des pics caractérisant l'atome Zn et l'absence de ceux caractérisant l'atome P dans les spectres obtenus par EDS.

En revanche, pour les expériences où $[\text{Zn}]/[\text{P}] < 1$, il semble que les expériences de dépôt potentiostatique ne conduisent ni à la déposition de zinc, ni à la déposition de de phosphure et ni à la déposition de phosphure de zinc comme peuvent le suggérer l'absence des pics caractérisant les atomes Zn et P dans les spectres obtenus par EDS. Pourtant, les courbes de voltammétrie cyclique semblent suggérer la formation de zinc, de phosphore ou de phosphure de zinc. L'un des trois composés est peut-être déposé en si petite quantité qu'elle n'est ni détectable à vue d'œil, ni par MEB-EDS.

5.2 Étude de l'électrodéposition avec glycine

Les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel de l'électrode standard à hydrogène (ESH) avec $E=0,000$ V.

5.2.1 Voltammétrie cyclique

Différents résultats d'expériences de voltammétrie cyclique réalisées sur le support en présence d'électrolyte support 0,5M NaCl et d'espèces de Zn et P, et en présence de l'additif glycine sont présentés aux Figure 5.15 à Figure 5.35.

L'ensemble des courbes obtenues lors de ces expériences de voltammétrie cyclique menées présentent un pic d'oxydation et un pic de réduction.

Il apparaît que les voltammogrammes obtenus dans les Figure 5.15 à Figure 5.18 ne sont pas stables, c'est-à-dire que l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel n'est pas la même selon le numéro du cycle. Pour la Figure 5.16, lorsqu'on va jusqu'à des potentiels $E \geq -1,2V$, les deux premiers cycles se caractérisent par un pic de réduction et un pic d'oxydation, puis il n'apparaît ni pic d'oxydation ni pic de réduction pour les cycles qui suivent. Pour les Figure 5.17 et Figure 5.18, lorsqu'on va respectivement jusqu'à des potentiels $E \geq -1,3V$ et $E \geq -1,4V$, le premier cycle se caractérise par un pic de réduction et un pic d'oxydation, puis il n'apparaît ni pic d'oxydation ni pic de réduction pour les cycles qui suivent. La réaction liée à ces pics de réduction et d'oxydation semble être à l'origine d'une réaction qui empêche la formation éventuelle de Zn, P ou Zn_3P_2 . En revanche, pour la Figure 5.15, lorsqu'on travaille à des potentiels $E \geq -1,1V$, il apparaît que le voltammogramme obtenu est stable, c'est-à-dire que l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel lors des cycles numéro $n+1$ avec $n \in \llbracket 1; 9 \rrbracket$ reste la même quel que soit le numéro du cycle. Nous travaillerons donc par la suite à des potentiels $E \geq -1,1V$. De plus, d'après la littérature, la réaction de réduction conduisant à la formation du Zn_3P_2 devrait être observée autour de $-1V$ d'un point de vue thermodynamique. Il est également préférable de ne pas travailler à des potentiels très négatifs pour éviter la formation de dihydrogène sur l'électrode de travail FTO.

D'après la Figure 5.19, le système lié aux pics de réduction et d'oxydation observés ne semble pas réversible. Lorsqu'on considère un système réversible, la position des pics ne dépend pas de la vitesse de balayage. Toutefois, si la réaction au niveau de l'électrode est trop lente par rapport au transfert de matière alors un décalage des pics est observé avec l'augmentation de la vitesse de balayage (Girault, 2007). D'après la Figure 5.19, la position des pics ne dépend effectivement pas de la vitesse de balayage. Néanmoins, la réaction ne semble pas régie par le transfert de masse puisque l'intensité des pics ne varie pas proportionnellement à la racine carrée de la vitesse de balayage.

Il apparaît que pour l'ensemble des courbes obtenues lors des expériences de voltammétrie cyclique, le pic d'oxydation se situe autour du même potentiel, autour de $-0,7\text{V}$ excepté pour les expériences où $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$ et $[\text{Zn}] = 0,1\text{M}$ où il se situe autour $-0,9\text{V}$. Il apparaît également que pour l'ensemble de ces courbes, le pic de réduction se situe autour du même potentiel, autour de -1V . Ce pic de réduction peut être attribué à la formation de zinc, de phosphore ou de phosphure de zinc.

Pour une concentration en glycine constante, il n'est pas clairement observable que le ratio $[\text{Zn}]/[\text{P}]$ influence la hauteur des pics de réduction et d'oxydation. (Voir Figure 5.20 à Figure 5.25)

Pour un ratio $[\text{Zn}]/[\text{P}]$ constant et pour $[\text{Zn}] = 0,01\text{M}$, il semble que la concentration en glycine ait une influence sur la hauteur des pics d'oxydation et de réduction. Il semble que plus la concentration en glycine est grande, plus l'intensité des pics est grande (Figure 5.26 à Figure 5.31). En revanche, pour un ratio $[\text{Zn}]/[\text{P}]$ constant et pour $[\text{Zn}] = 0,1\text{M}$, il n'est pas clairement observable que la concentration en glycine ait une influence sur la hauteur des pics d'oxydation et de réduction (Figure 5.32 à Figure 5.35).

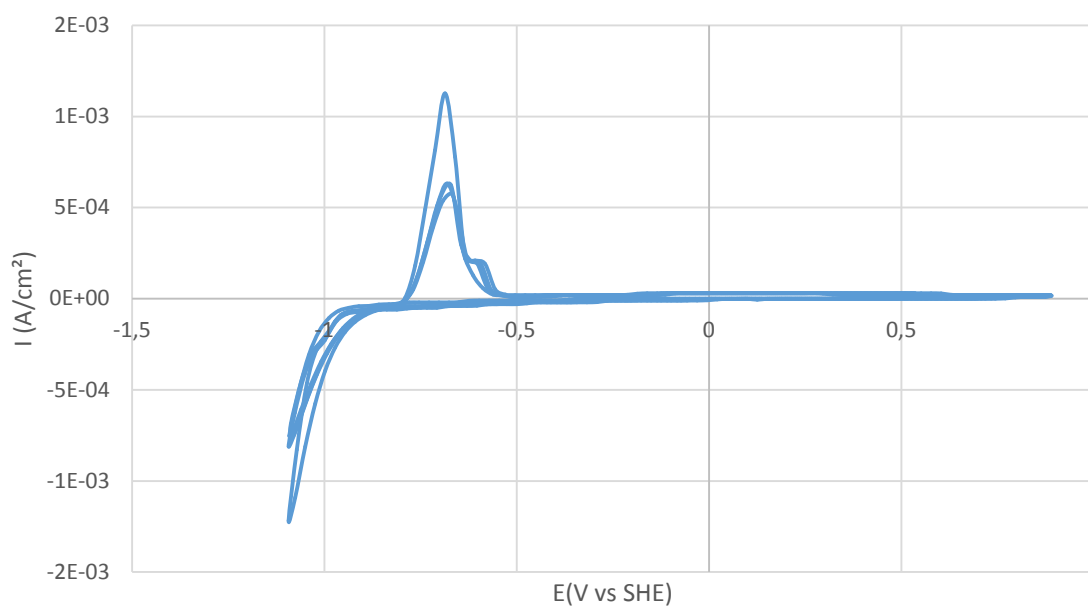


Figure 5.15: Voltammogramme cyclique pour $-1,1\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10\text{ mv/s}$ (Expérience 2 – voir Tableau 4.2) présentant plusieurs cycles. Plus la hauteur du pic est élevée, plus le numéro du cycle est bas.

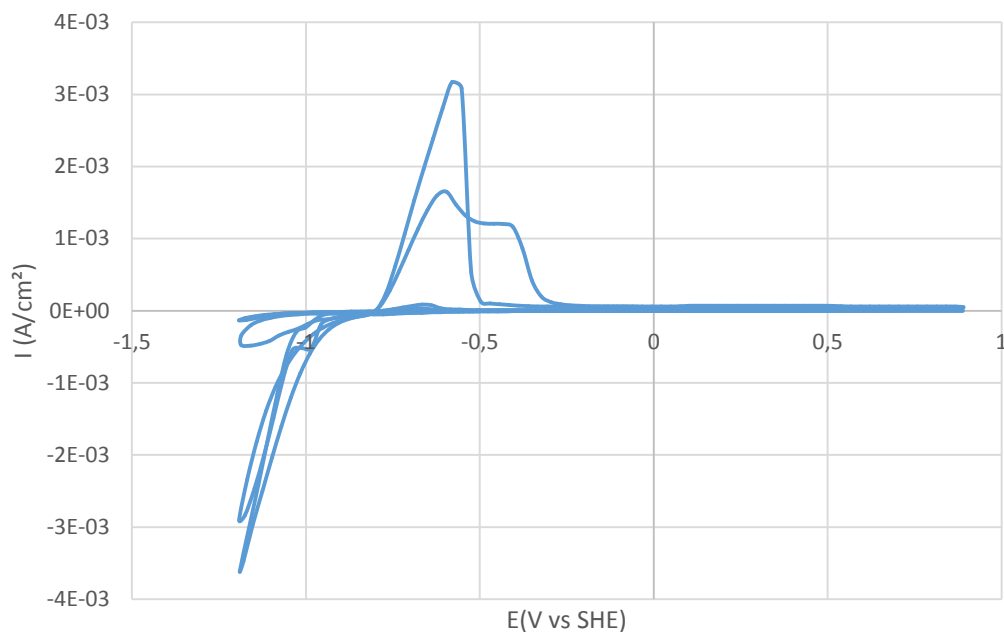


Figure 5.16: Voltammogramme cyclique pour $-1,2\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.2) présentant plusieurs cycles. Plus la hauteur du pic est élevée, plus le numéro du cycle est bas.

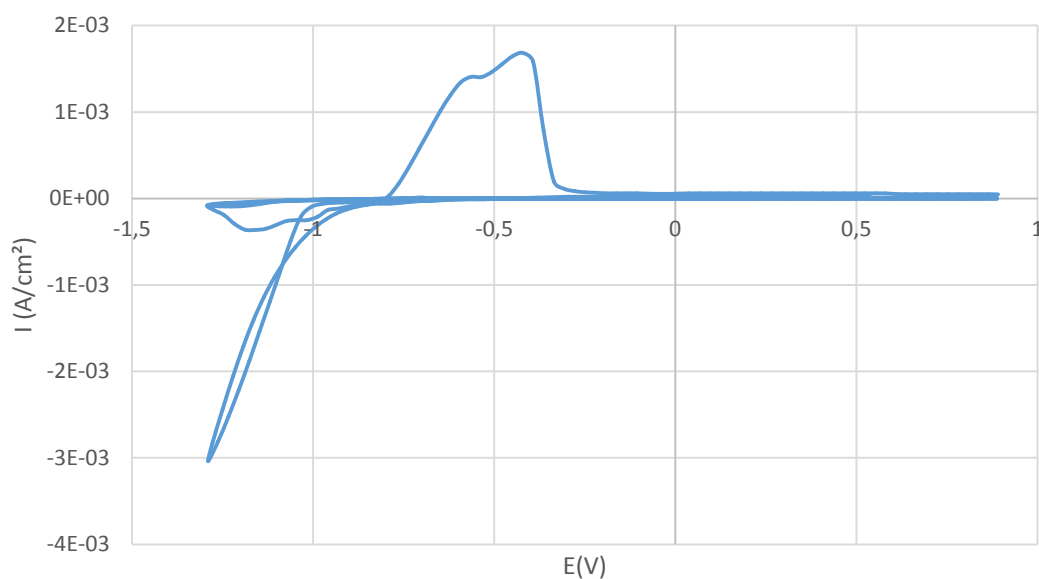


Figure 5.17: Voltammogramme cyclique pour $-1,3\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.2) présentant plusieurs cycles. Plus la hauteur du pic est élevée, plus le numéro du cycle est bas.

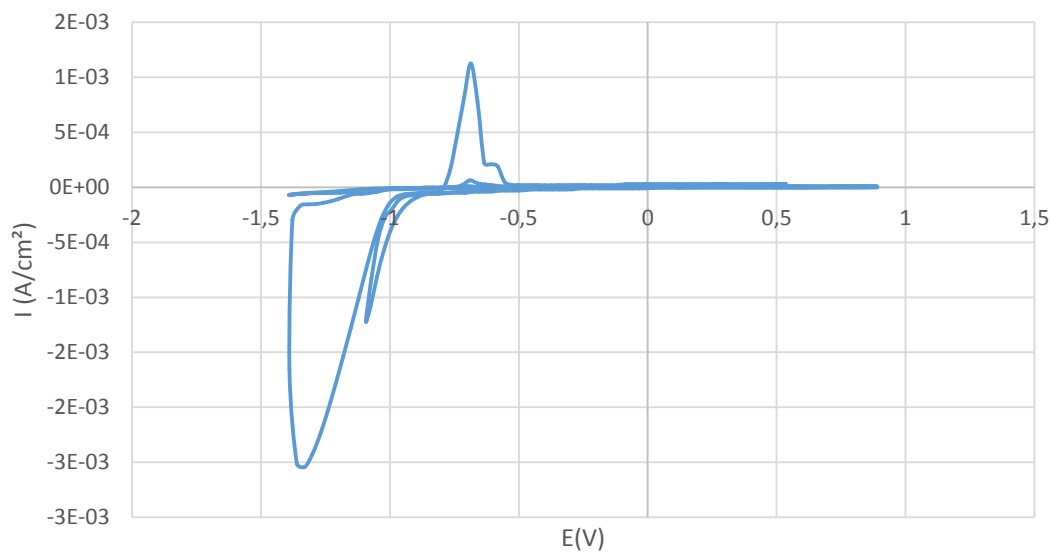


Figure 5.18: Voltammogramme cyclique pour $-1,4\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.2) présentant plusieurs cycles. Plus la hauteur du pic est élevée, plus le numéro du cycle est bas.

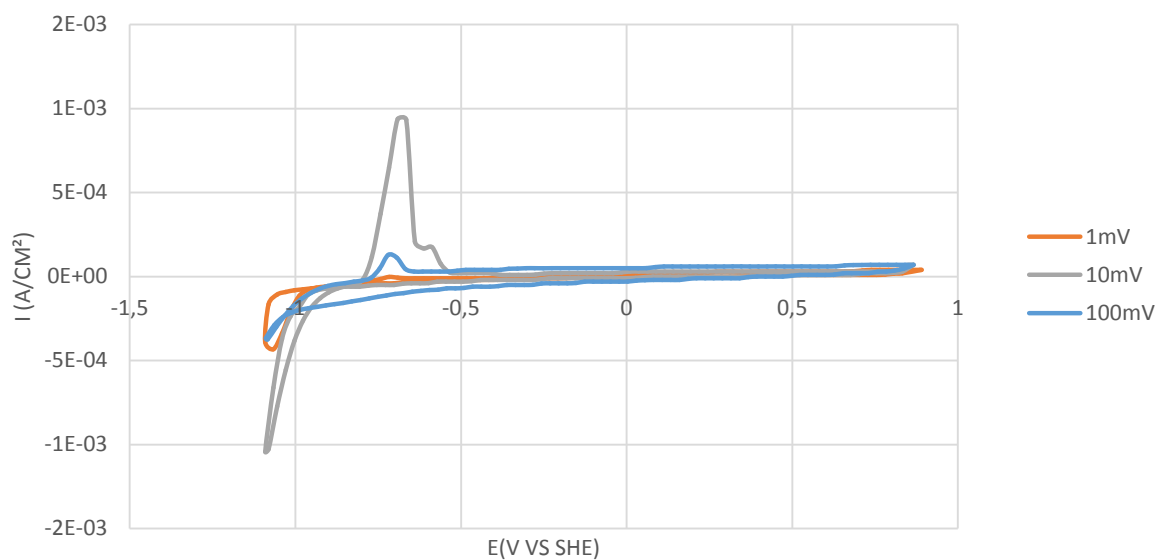


Figure 5.19: Voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage, $-1,1\text{V} < E$, $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$, $[\text{Zn}]/[\text{P}] = 0,2$, $[\text{NaCl}] = 0,5\text{M}$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$ (Expérience 2 - voir Tableau 4.2)

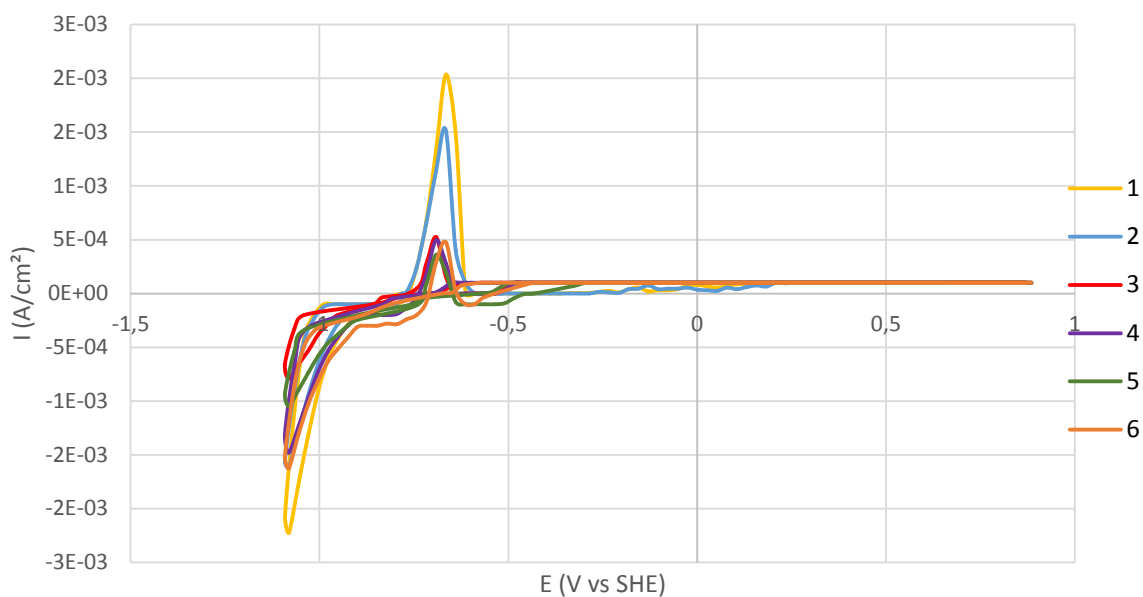


Figure 5.20: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 0,5M$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$

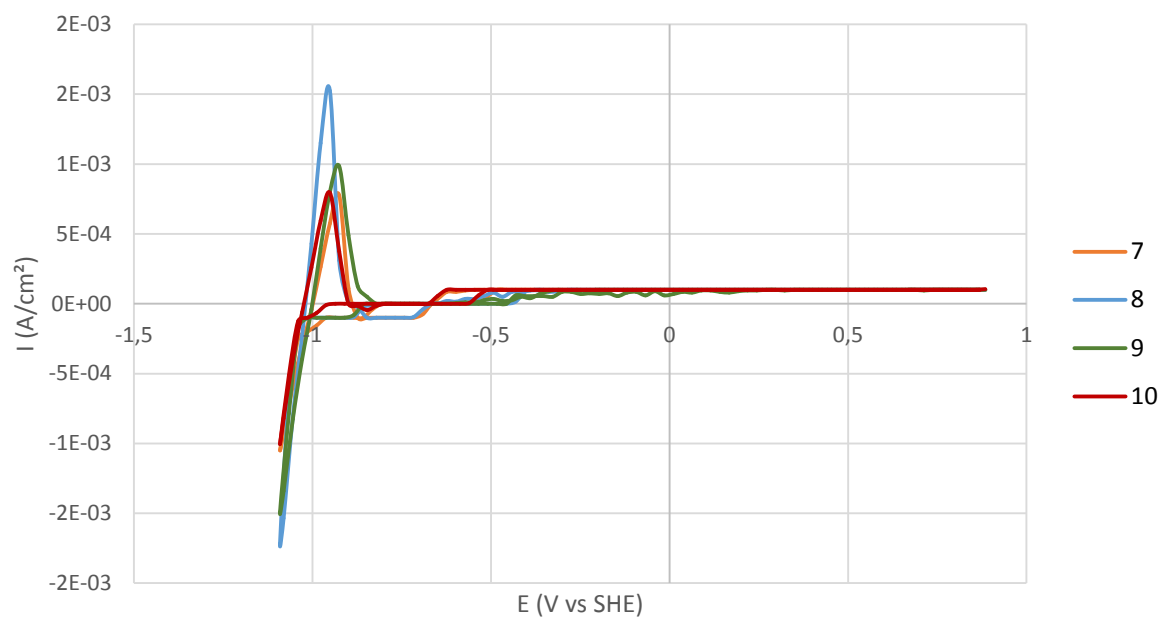


Figure 5.21: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 0,5M$, $[Zn] = 0,1M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$

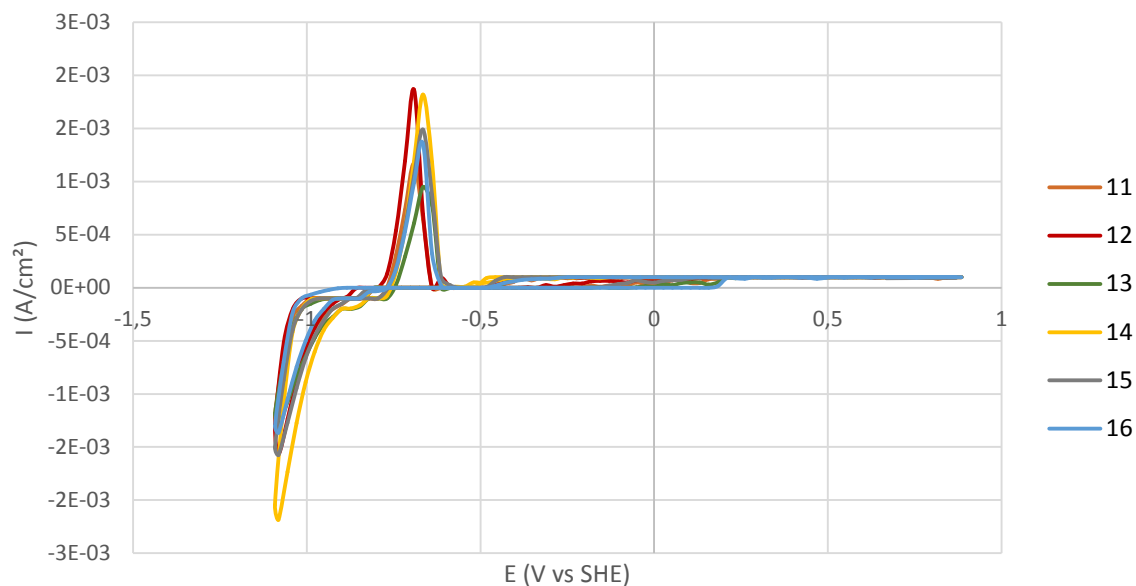


Figure 5.22: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 1M$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$

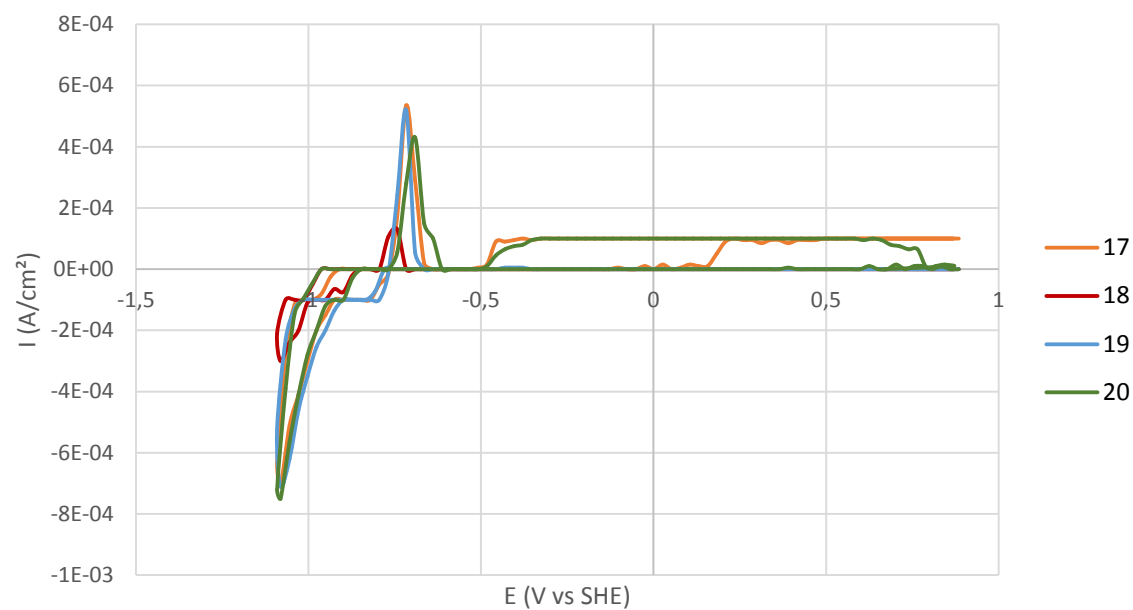


Figure 5.23: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 1M$, $[Zn] = 0,1M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mv/s}$

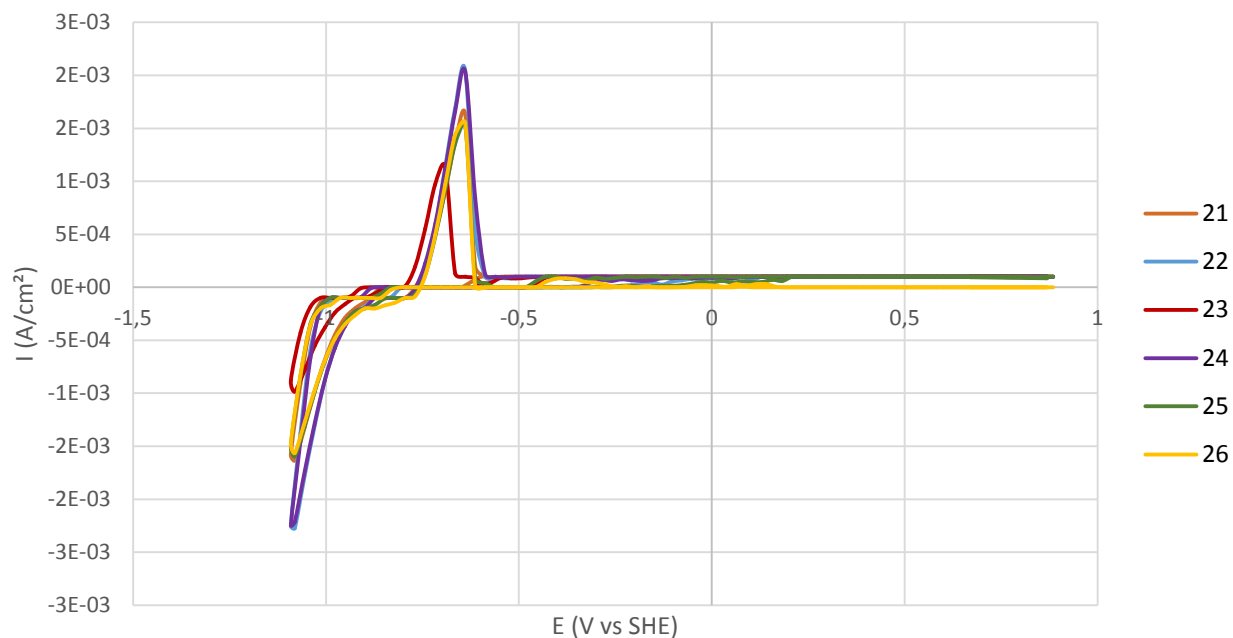


Figure 5.24: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 2M$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

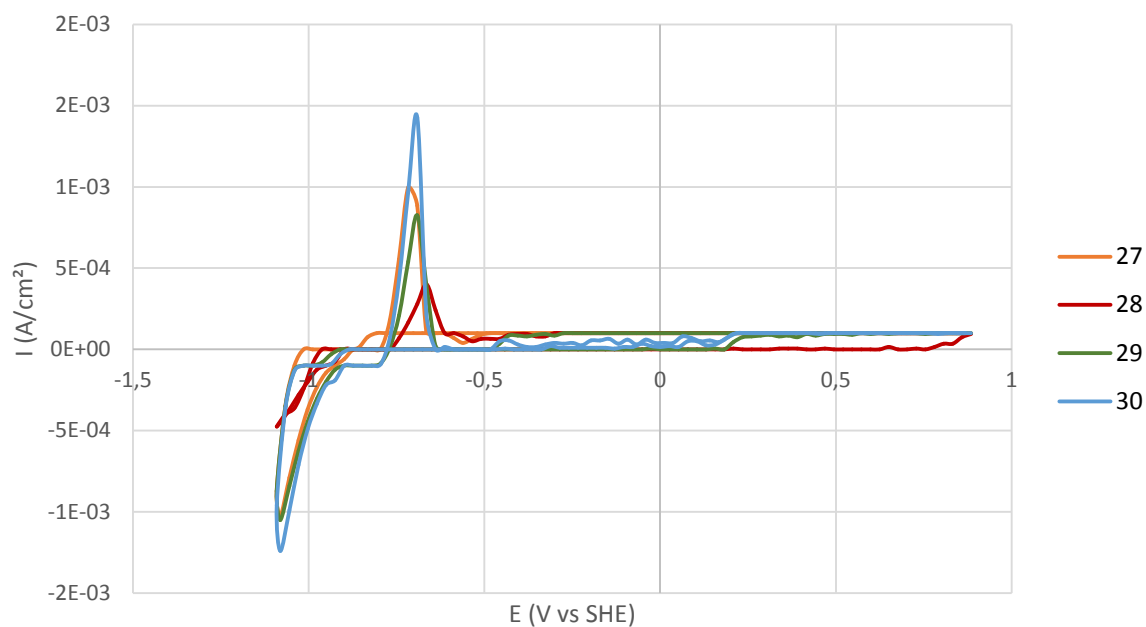


Figure 5.25: Voltammétrie cyclique pour différents ratios $[Zn]/[P]$, $-1,1V < E$, $[glycine] = 2M$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

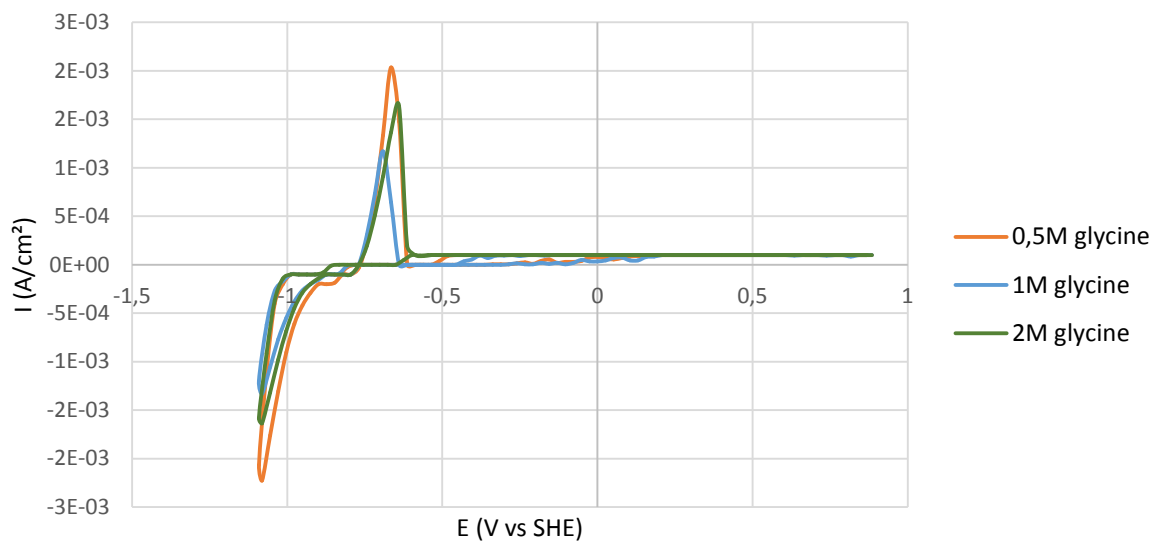


Figure 5.26: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 0.1$, $-1.1V < E$, $[Zn] = 0.01M$, $[NaCl] = 0.5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

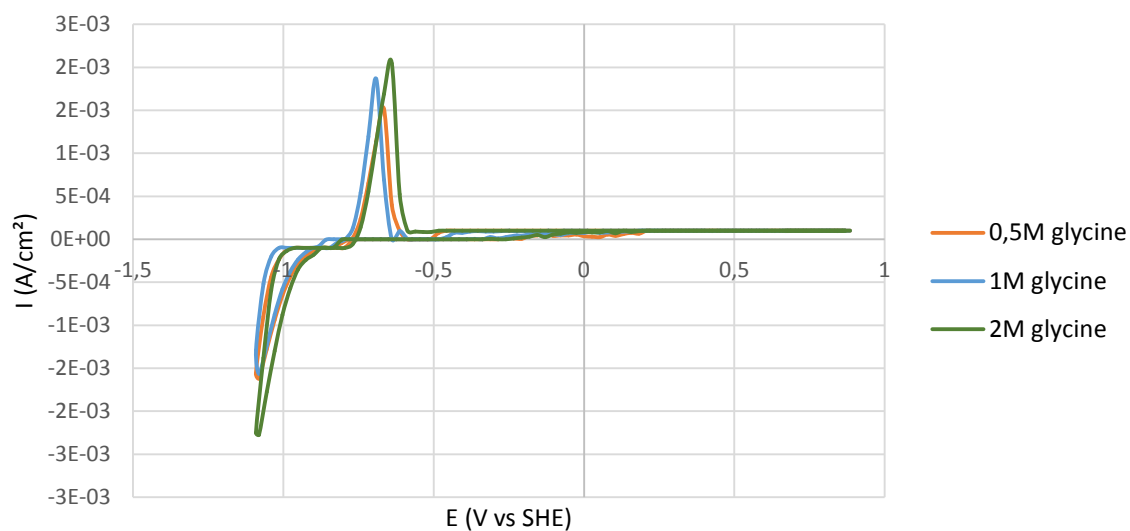


Figure 5.27: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 0.2$, $-1.1V < E$, $[Zn] = 0.01M$, $[NaCl] = 0.5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

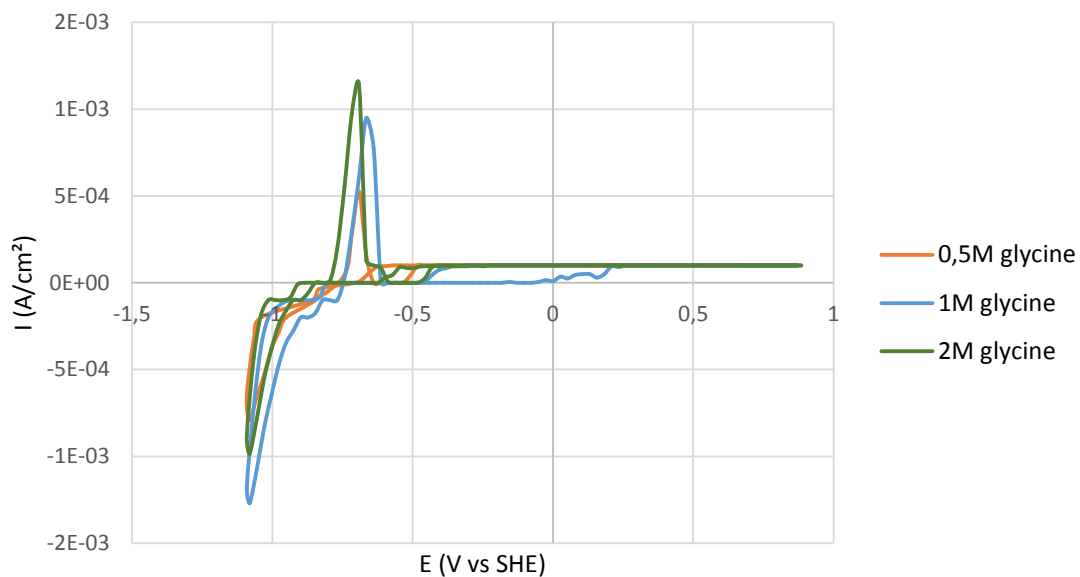


Figure 5.28: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 0,5$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

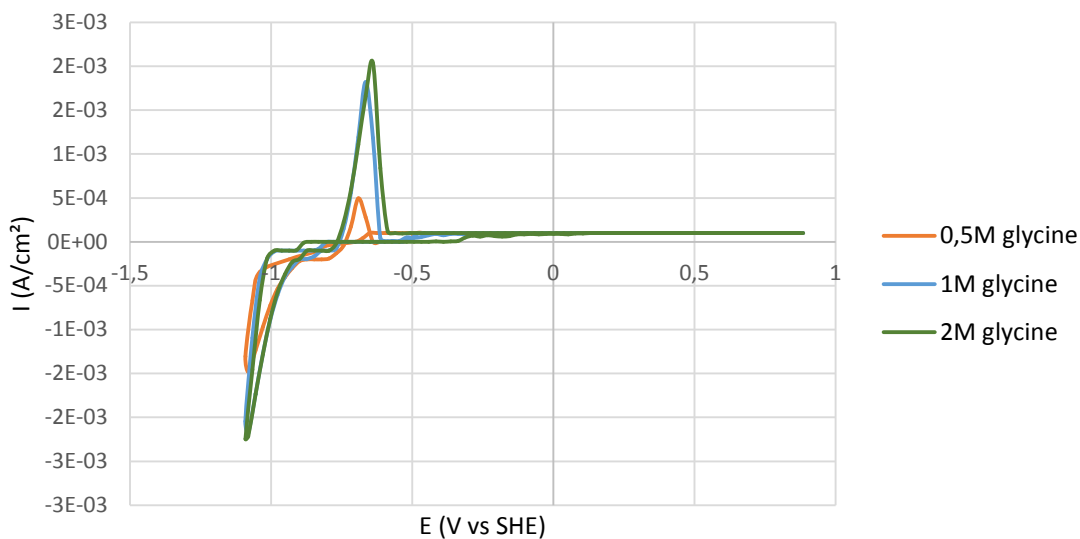


Figure 5.29: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 1$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

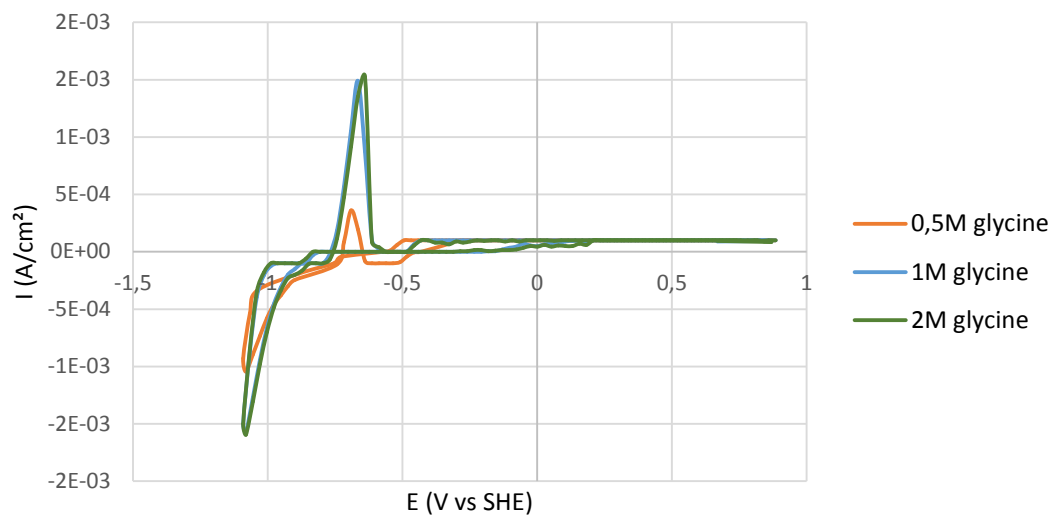


Figure 5.30: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 5$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

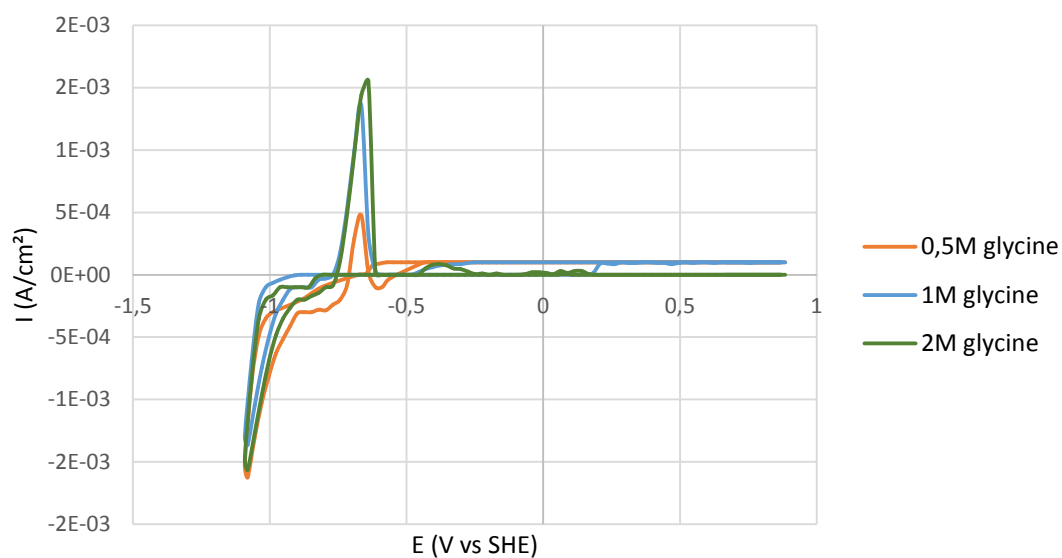


Figure 5.31: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 10$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,01M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

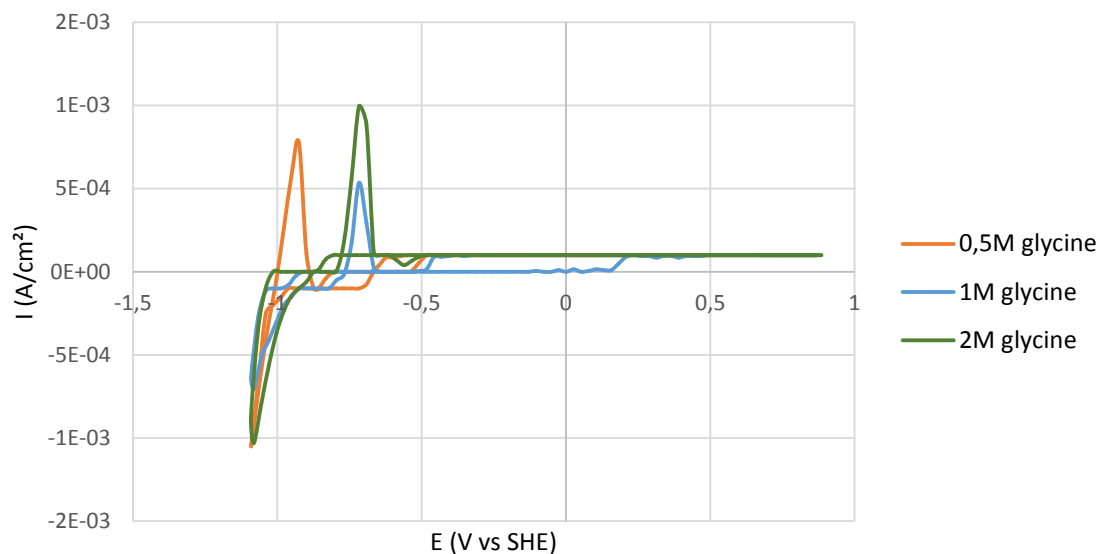


Figure 5.32: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 0.5$, $-1.1V < E$, $[Zn] = 0.1M$, $[NaCl] = 0.5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

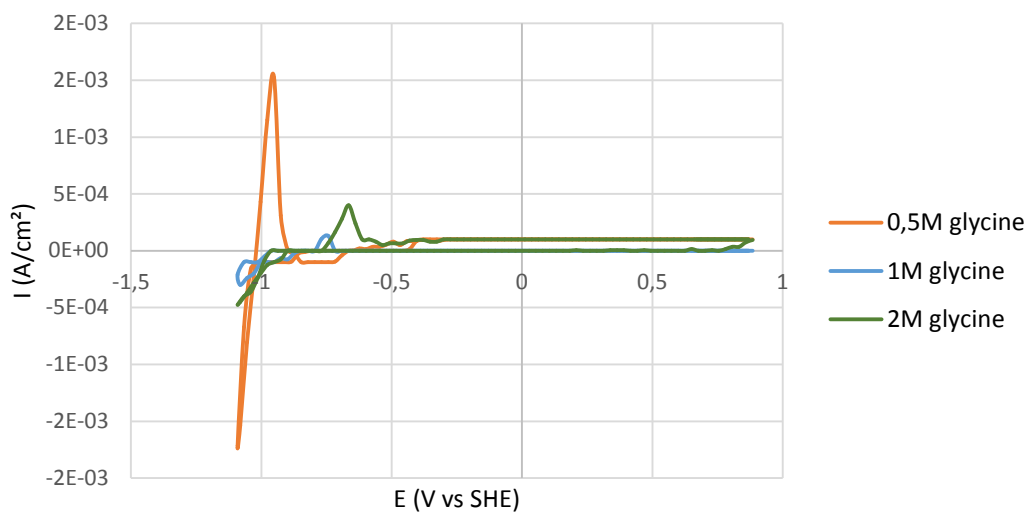


Figure 5.33: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 1$, $-1.1V < E$, $[Zn] = 0.1M$, $[NaCl] = 0.5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

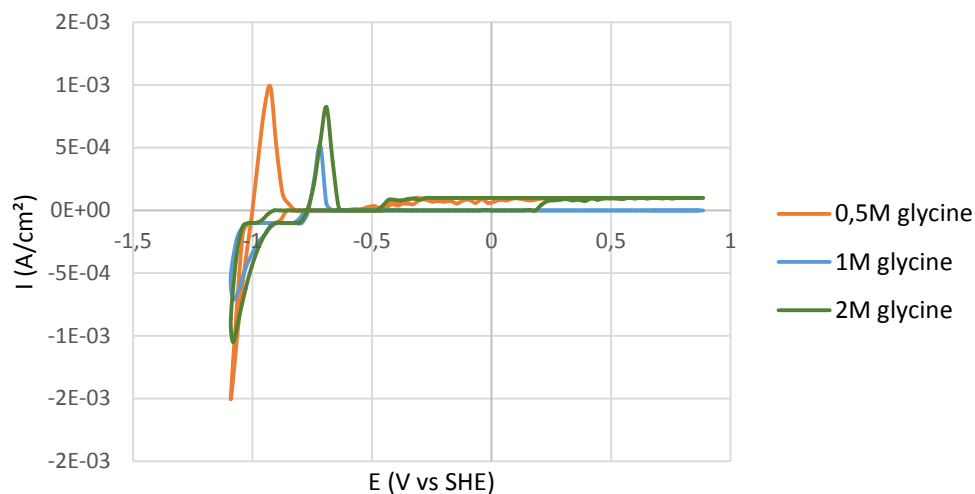


Figure 5.34: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 5$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,1M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

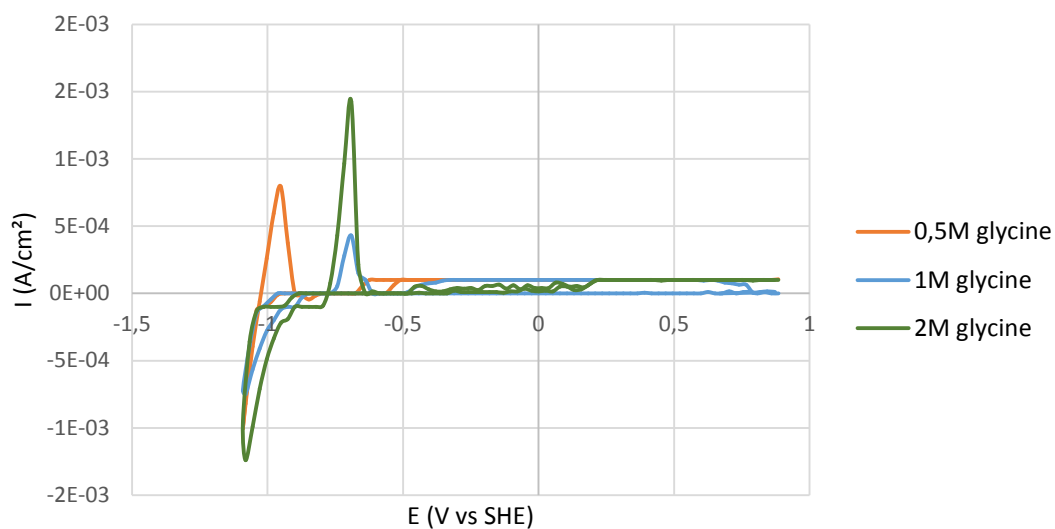


Figure 5.35: Voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de glycine, $[Zn]/[P] = 10$, $-1,1V < E$, $[Zn] = 0,1M$, $[NaCl] = 0,5M$, vitesse de balayage $v = 10$ mv/s

5.2.2 Identification des réactions de réduction après expérience potentiostatique grâce aux caractérisation MEB+EDS et XRD des dépôts obtenus

Les couches minces sont préparées par un dépôt potentiostatique d'une heure à -1,3V vs Ag/AgCl/Sat. KCl, c'est-à-dire à -1,1V vs ESH à 25°C suivi d'un recuit de 1h à 300°C en atmosphère de diazote avec 3% de H₂, puis sont caractérisées par MEB-EDS et XRD.

La température de recuit du phosphore de zinc doit être supérieure à 200°C car aucun changement significatif ne sera observé dans sa structure cristalline si nous nous plaçons à des températures inférieures à 200°C d'après (Sathyamoorthy, Sharmila, Natarajan, & Velumani, 2007). Cette température doit également être inférieure à 450°C car (Sharma et al., 2015) observe la formation d'une nouvelle phase, la formation du ZnP₂ lorsque le recuit du phosphore de zinc est réalisé à des températures supérieures à 450°C.

5.2.2.1 Caractérisation MEB + EDS

L'analyse MEB+EDS des échantillons a dans un premier temps été réalisée avant recuit. Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau 5.1: Liste récapitulant la présence de pics de phosphore et de zinc dans les spectres MEB + EDS obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V

Expérience n°	[Glycine] (M)	[NaCl] (M)	[ZnCl ₂] (M)	[(Na(PO ₃) ₆)] (M)	Ratio [Zn]/[P]	Pics Zn et P	Juste pic Zn	Juste pic P	Ni pic Zn ni pic P
1	0,5	0,5	0,01	0,017	0,1	X			
2	0,5	0,5	0,01	0,008	0,2	X			
3	0,5	0,5	0,01	0,003	0,5	X			
4	0,5	0,5	0,01	0,002	1	X			
5	0,5	0,5	0,01	0,0003	5		X		
6	0,5	0,5	0,01	0,0002	10		X		
7	0,5	0,5	0,1	0,033	0,5	X			
8	0,5	0,5	0,1	0,017	1	X			
9	0,5	0,5	0,1	0,003	5				X
10	0,5	0,5	0,1	0,002	10				X
11	1	0,5	0,01	0,017	0,1	X			
12	1	0,5	0,01	0,008	0,2	X			

13	1	0,5	0,01	0,003	0,5	X			
14	1	0,5	0,01	0,002	1	X			
15	1	0,5	0,01	0,0003	5		X		
16	1	0,5	0,01	0,0002	10		X		
17	1	0,5	0,1	0,033	0,5	X			
18	1	0,5	0,1	0,017	1	X			
19	1	0,5	0,1	0,003	5				X
20	1	0,5	0,1	0,002	10				X
21	2	0,5	0,01	0,017	0,1	X			
22	2	0,5	0,01	0,008	0,2	X			
23	2	0,5	0,01	0,003	0,5	X			
24	2	0,5	0,01	0,002	1				X
25	2	0,5	0,01	0,0003	5		X		
26	2	0,5	0,01	0,0002	10		X		
27	2	0,5	0,1	0,033	0,5	X			
28	2	0,5	0,1	0,017	1	X			
29	2	0,5	0,1	0,003	5				X
30	2	0,5	0,1	0,002	10				X

Ainsi, lorsque la concentration en phosphore est supérieure à celle en zinc, il apparaît généralement que les spectres MEB-EDS des dépôts obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V se caractérisent par des pics mettant en évidence la présence de zinc et de phosphore comme le montrent les spectres EDS des expériences 2 et 4 présentés ci-dessous. De plus, il apparaît généralement que les spectres MEB-EDS des dépôts obtenus pour un ratio $[Zn]/[P] > 1$ et pour $[Zn]=0,01M$ mettent en évidence la présence de pics caractérisant uniquement le zinc et non le phosphore comme le montre le spectre EDS de l'expérience 8 présenté ci-dessous. Enfin, il apparaît également que les spectres MEB-EDS des dépôts obtenus pour un ratio $[Zn]/[P] > 1$ et pour $[Zn]=0,1M$ ne mettent en évidence ni la présence de pics caractérisant le zinc, ni la présence de pics caractérisant le phosphore comme le montre le spectre EDS de l'expérience 9 présenté ci-dessous.

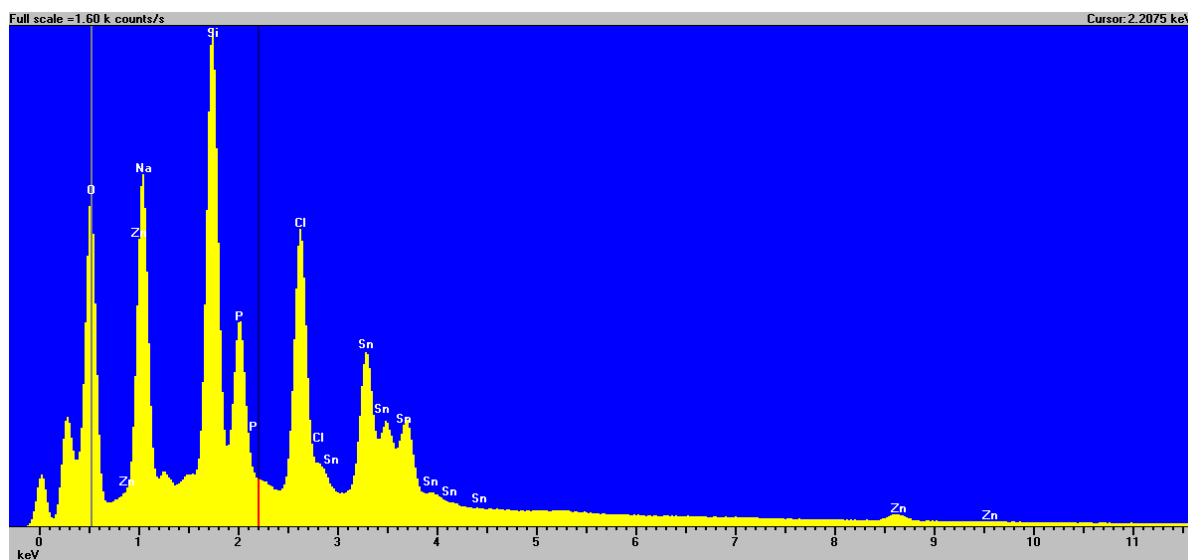


Figure 5.36: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 2 - voir Tableau 5.1)

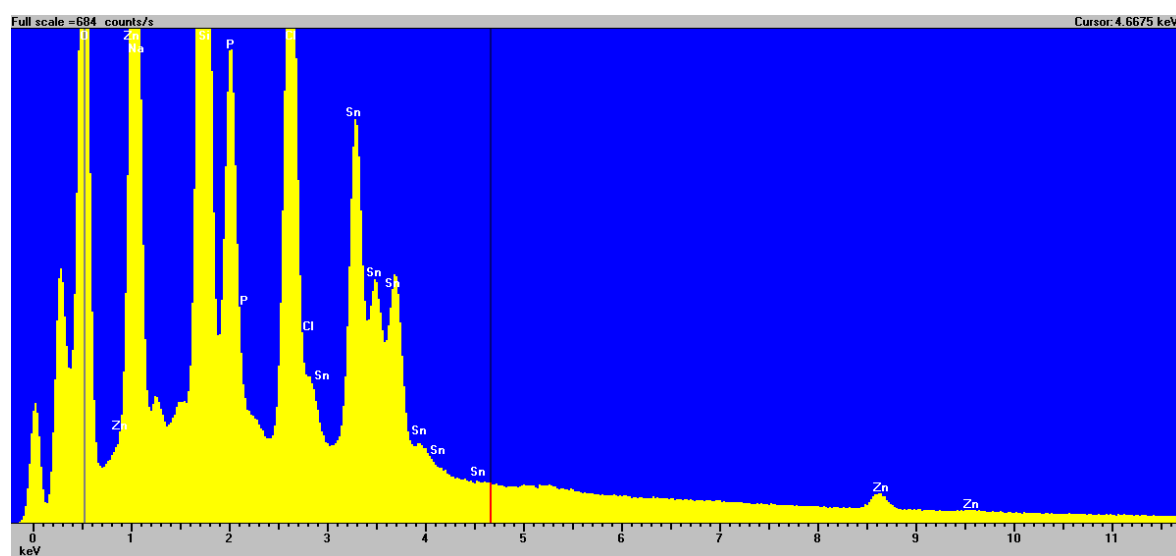


Figure 5.37: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 2 - voir Tableau 5.1)

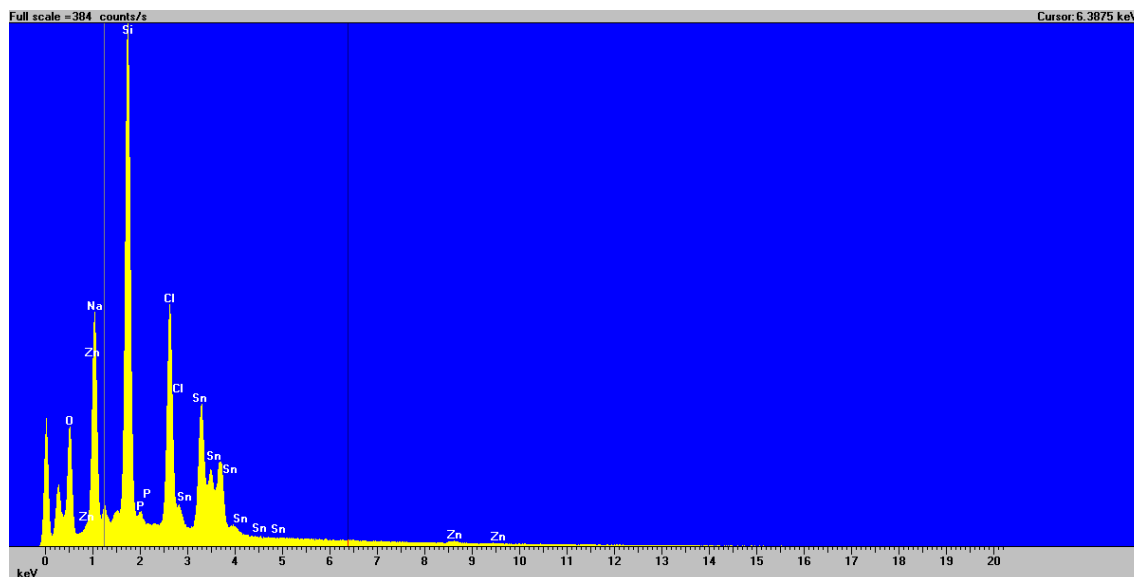


Figure 5.38: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 4 - voir Tableau 5.1)

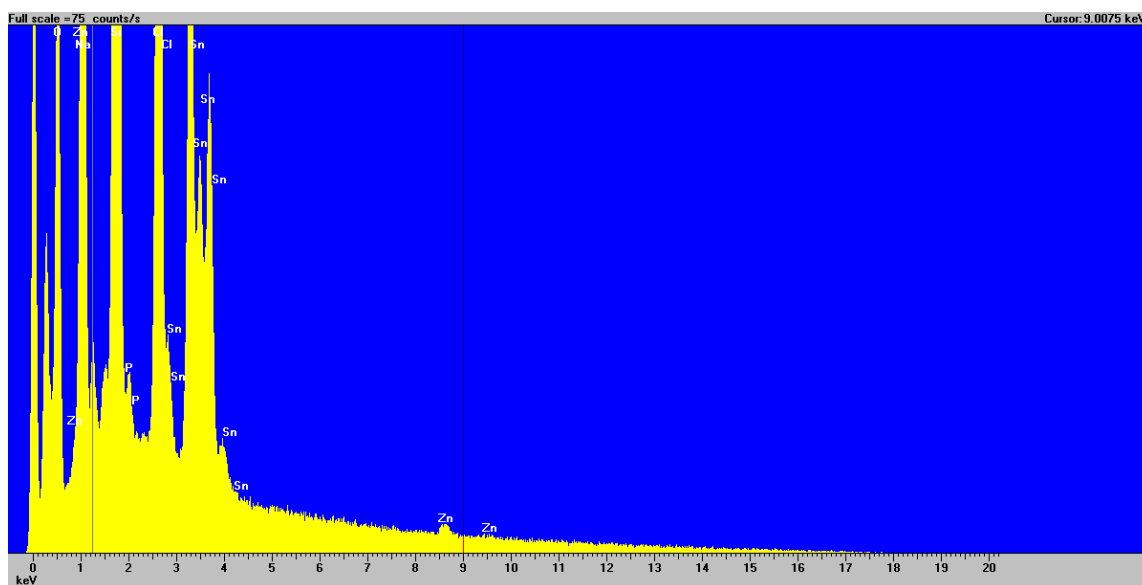


Figure 5.39: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 4 - voir Tableau 5.1)

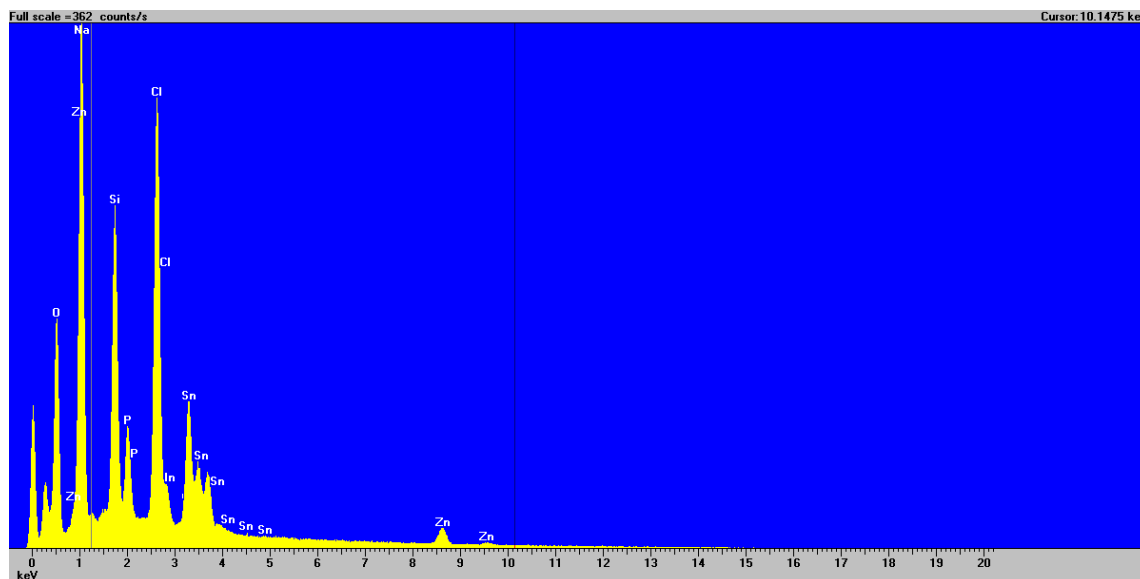


Figure 5.40: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 8 - voir Tableau 5.1)

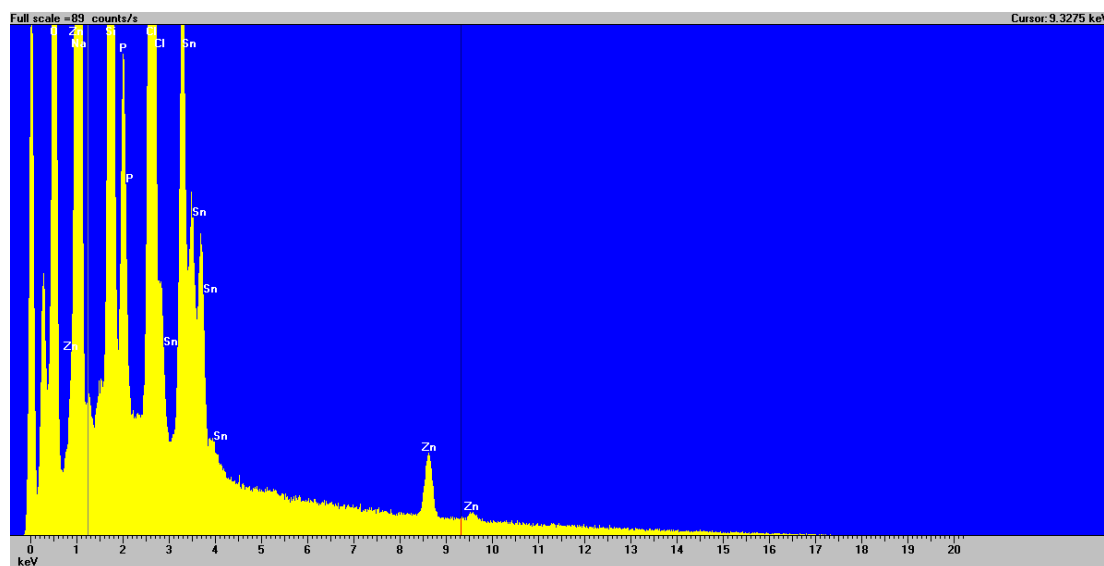


Figure 5.41: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 8 - voir Tableau 5.1)

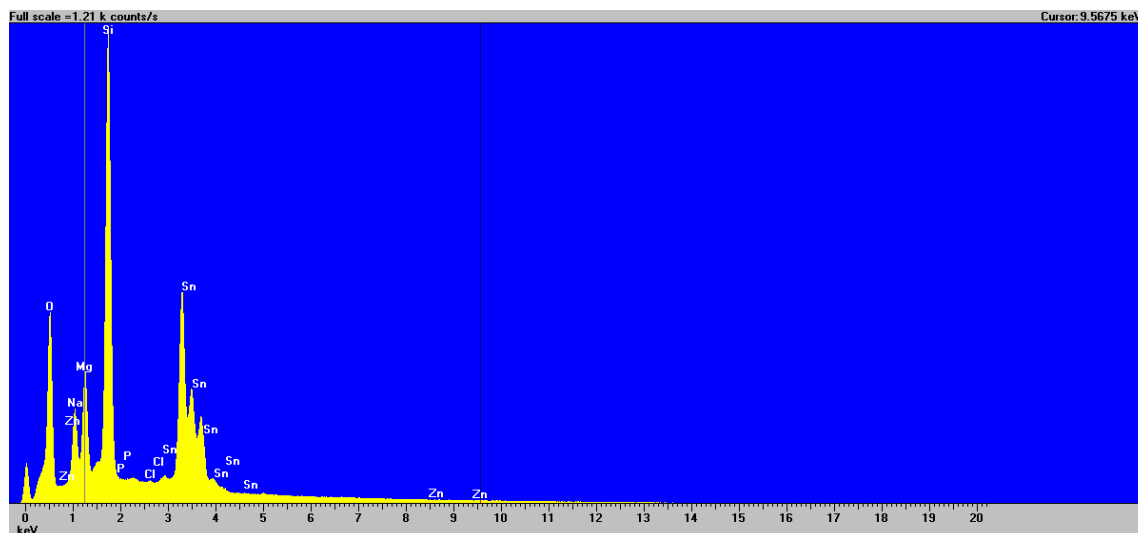


Figure 5.42: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 9 - voir Tableau 5.1)

Les spectres XRD des autres échantillons obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V sont disponibles en Annexe A.

Le recuit des échantillons contenant à la fois du zinc et du phosphore après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V d'après les spectres MEB-EDS est ensuite effectué. On analyse ensuite ces échantillons après recuit par MEB-EDS.

Tableau 5.2: Liste récapitulant la présence de pics de phosphore et de zinc dans les spectres MEB + EDS obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V et après recuit

Expérience n°	[Glycine] (M)	[NaCl] (M)	[ZnCl ₂] (M)	[(Na(PO ₃) ₆)] (M)	Ratio [Zn]/[P]	Avant recuit, présence des pics de	Après recuit, présence des pics de
1	0,5	0,5	0,01	0,017	0,1	Zn et P	Aucun
2	0,5	0,5	0,01	0,008	0,2	Zn et P	Zn et P
3	0,5	0,5	0,01	0,003	0,5	Zn et P	
4	0,5	0,5	0,01	0,002	1	Zn et P	Zn et P
7	0,5	0,5	0,1	0,033	0,5	Zn et P	Aucun
8	0,5	0,5	0,1	0,017	1	Zn et P	Zn et P
11	1	0,5	0,01	0,017	0,1	Zn et P	
12	1	0,5	0,01	0,008	0,2	Zn et P	P

13	1	0,5	0,01	0,003	0,5	Zn et P	Zn et P
14	1	0,5	0,01	0,002	1	Zn et P	P
17	1	0,5	0,1	0,033	0,5	Zn et P	Zn et P
18	1	0,5	0,1	0,017	1	Zn et P	Zn et P
21	2	0,5	0,01	0,017	0,1	Zn et P	Zn et P
22	2	0,5	0,01	0,008	0,2	Zn et P	Zn et P
23	2	0,5	0,01	0,003	0,5	Zn et P	Zn et P
27	2	0,5	0,1	0,033	0,5	Zn et P	
28	2	0,5	0,1	0,017	1	Zn et P	

On remarque que les spectres des échantillons contenant à la fois des pics de zinc et de phosphore après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V avant recuit ne se caractérisent plus tous par des spectres MEB-EDS avec à la fois des pics de zinc et de phosphore après recuit.

Les échantillons 3,11, 27 et 28 où aucune information n'est précisée n'ont pas pu être analysés après recuit en raison d'une importante perte de conductivité.

Après recuit, les pics de certains spectres ont disparu ou sont devenus plus petits. On observe également le cas où les pics de certains spectres deviennent plus grands. Cela semble plutôt logique puisque le recuit permet d'éliminer certains défauts du matériau et d'avoir un matériau plus uniforme.

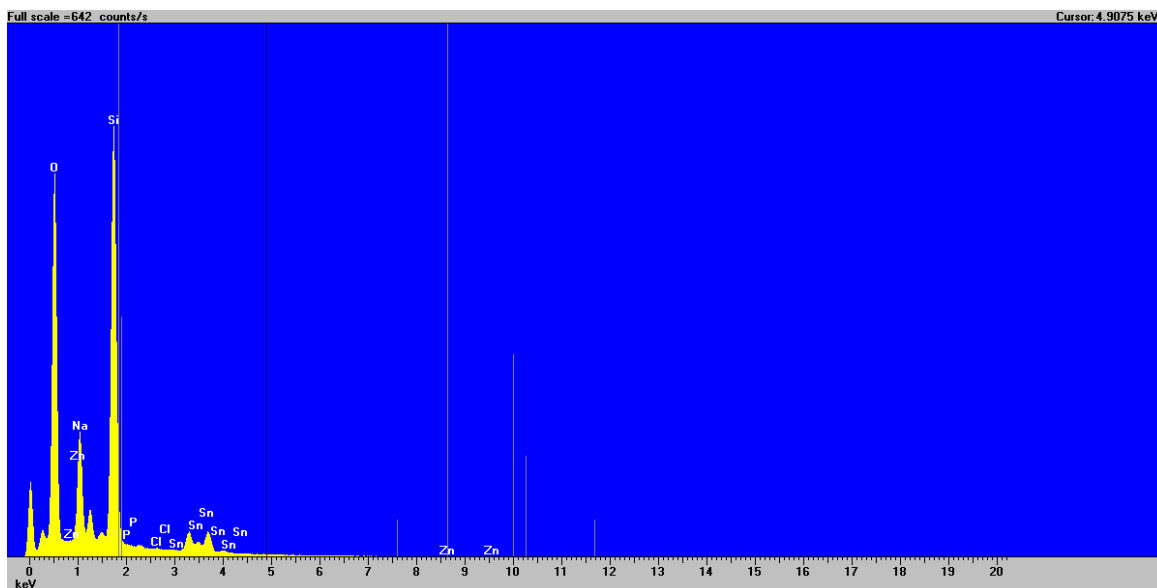


Figure 5.43: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 1 – voir Tableau 5.2)

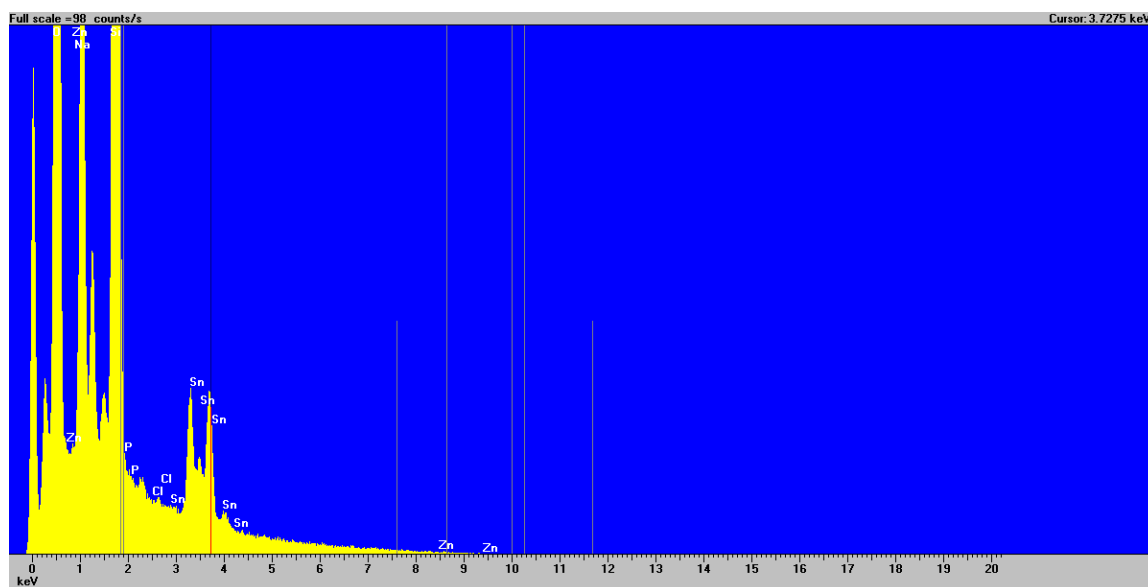


Figure 5.44: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 1 – voir Tableau 5.2)

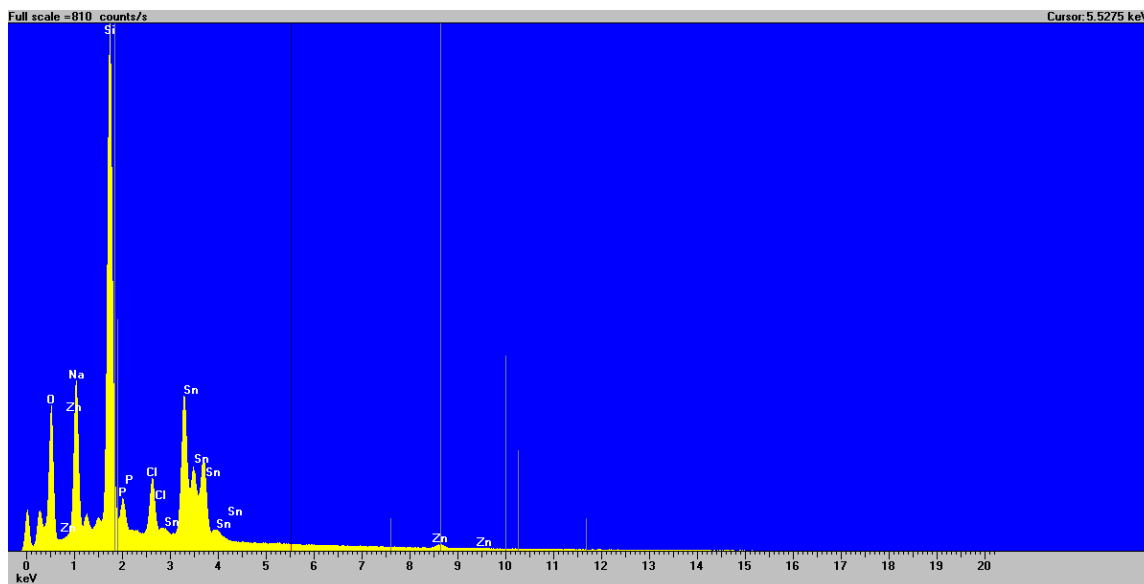


Figure 5.45: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 4 – voir Tableau 5.2)

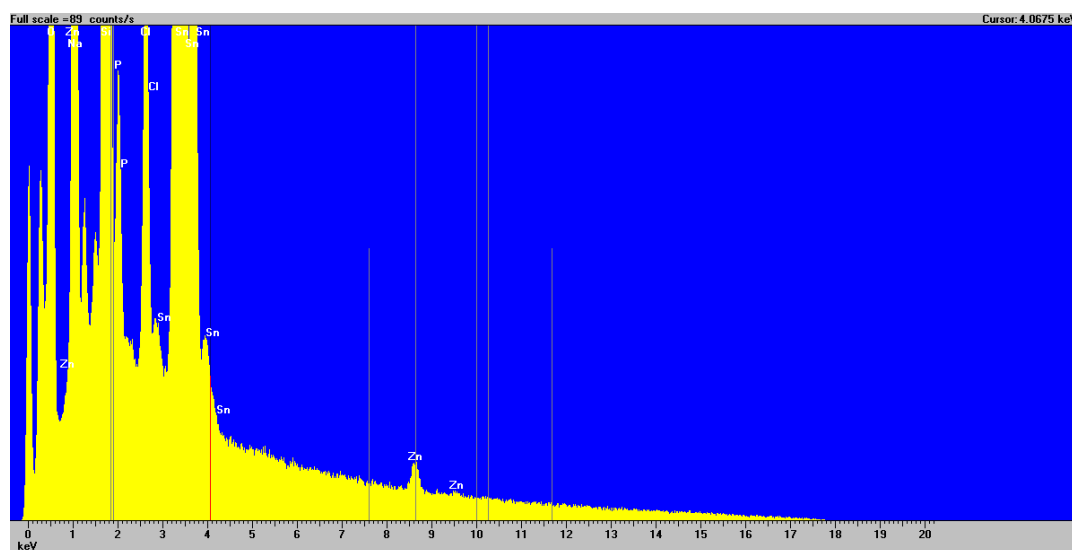


Figure 5.46: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 4 – voir Tableau 5.2)

Les spectres XRD des autres échantillons obtenus après recuits sont disponibles en Annexe A.

5.2.2.2 Caractérisation XRD

Les rayons X vont jusqu'à 1mm de profondeur. Or nos dépôts ont une épaisseur qui varie entre 1 μ m et 10 μ m, et une épaisseur qui est même inférieure à 1 μ m pour certains dépôts. L'épaisseur de nos dépôts est donc trop faible pour pouvoir réaliser une analyse XRD habituelle où le diffractogramme est obtenu par variation de l'angle 2θ (entre 10° et 100°) avec 2θ représentant l'angle entre les rayons incidents et réfléchis sur l'échantillon. Nous devons nous placer dans le cas où le diffractomètre X émet un rayonnement en angle rasant afin que le rayonnement n'aille que jusqu'à l'épaisseur du dépôt et pas jusqu'à celle de la plaque de FTO. Toutefois, cette analyse en angle rasant sera moins précise que l'analyse habituelle. La position des pics d'intensité en fonction de l'angle 2θ reste la même quelle que soit la méthode d'analyse utilisée (analyse par variation de l'angle 2θ entre 10° et 100° ou analyse en angle rasant). En revanche, le ratio des intensités entre les pics sera différent selon qu'on utilise la méthode en angle rasant ou la méthode habituelle. Les diffractogrammes de référence ne seront donc qu'une bonne référence pour la position des pics mais pas pour l'intensité des pics. Il ne sera donc pas pertinent pas de faire une analyse quantitative des spectres XRD obtenus, il faudra se limiter à une analyse qualitative.

Dans les articles (Mobarok et al., 2014) et (Yang et al., 2007), les spectres XRD des nanostructures de phosphure de zinc se caractérisent tous par la présence d'un pic 2θ net à 45°. Dans l'article (Mobarok et al., 2014), on réalise l'analyse XRD d'une phase pure et cristalline de plusieurs échantillons de phosphure de zinc dont la taille de particules est égale à 4nm, 6nm ou 15nm. Les spectres XRD obtenus présentent des pics 2θ à environ 27°, 31,5° et 45°. Dans l'article (Yang et al., 2007), le spectre XRD d'une phase pure et cristalline de nanoparticules de phosphure de zinc présente un pic 2θ net à 45° et d'autres pics autour de 30°, en particulier des pics à 27° et à environ 31,5°. Les spectres XRD obtenus dans ces articles peuvent être considérés comme une certaine référence pour nos spectres XRD car ils caractérisent des structures de phosphure de zinc d'une épaisseur de l'ordre de centaines de nanomètres.

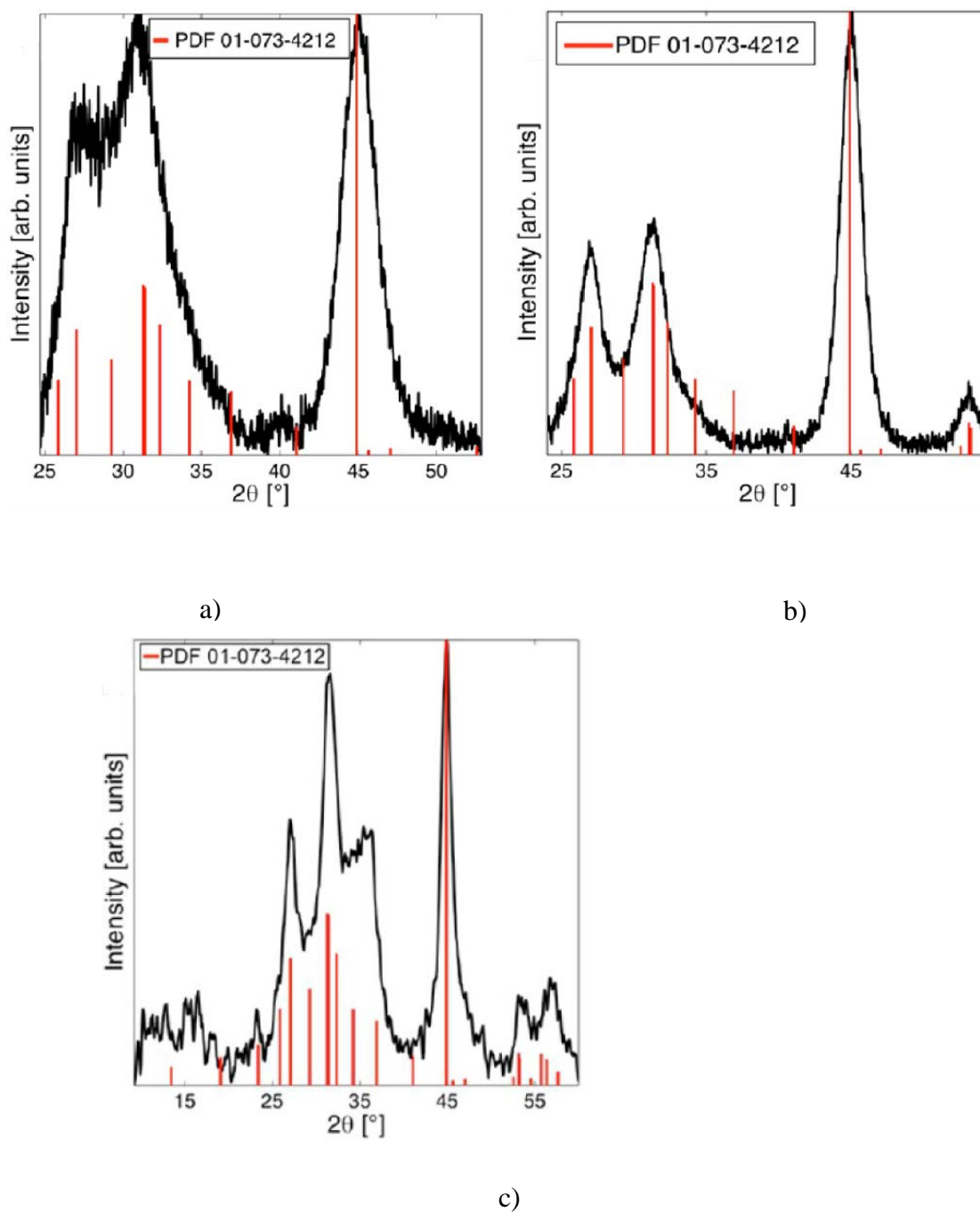


Figure 5.47 : Spectres XRD obtenus dans l'article (Mobarok et al., 2014) pour une phase pure et cristalline de nanoparticules de phosphore de zinc de taille moyenne : a) 4nm, b) 6nm et c) 15nm

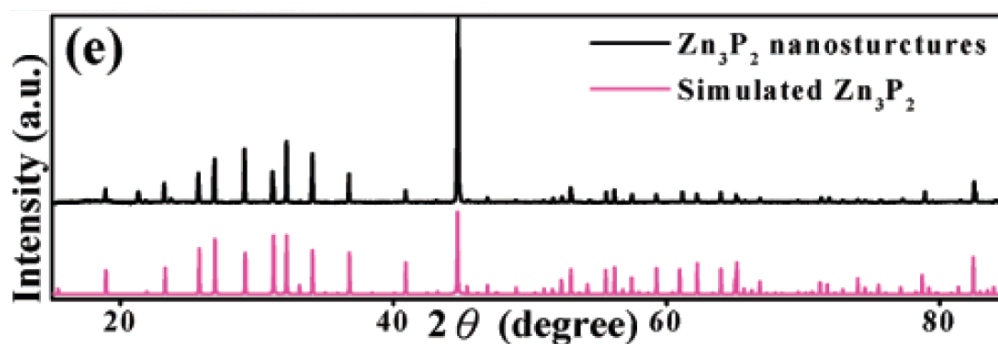


Figure 5.48 : Spectre XRD obtenu dans l'article (Yang et al., 2007) pour une phase pure et cristalline de nanoparticules de phosphure de zinc, le spectre rouge étant le spectre simulé d'une poudre de phosphure de zinc standard

Voici les spectres XRD que nous obtenons pour les dépôts 2, 4, 8, 13, 17, 18, 21 et 23 (voir Tableau 5.2).

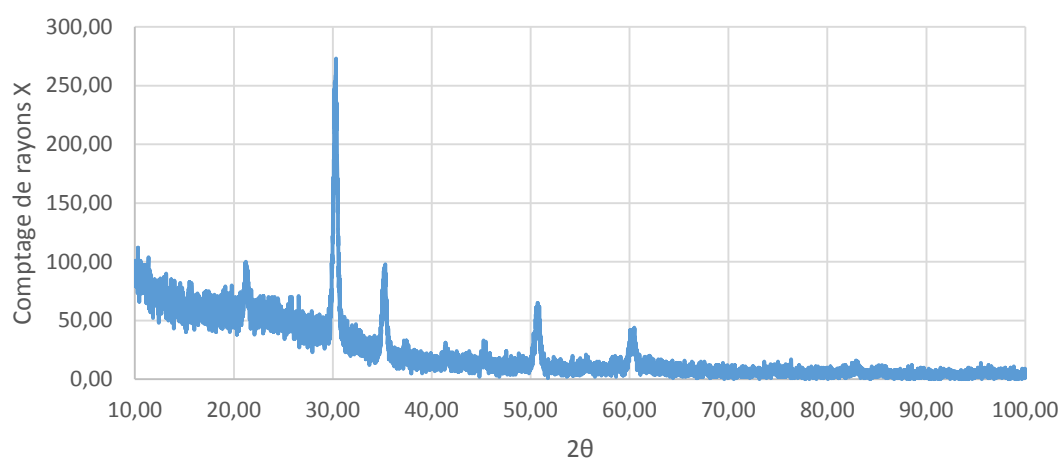


Figure 5.49 : Diffractogramme obtenu en angle rasant d'une plaque de FTO après recuit

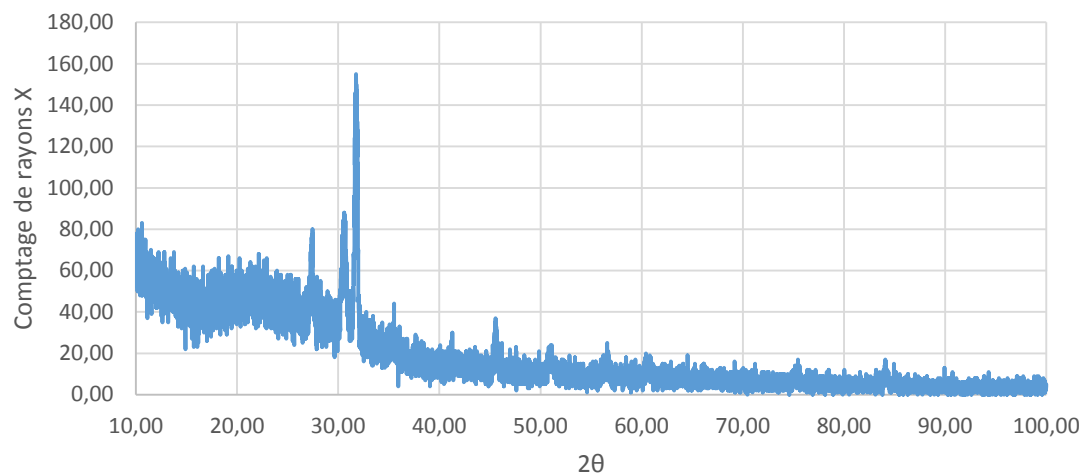


Figure 5.50 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 2 (voir Tableau 5.2)

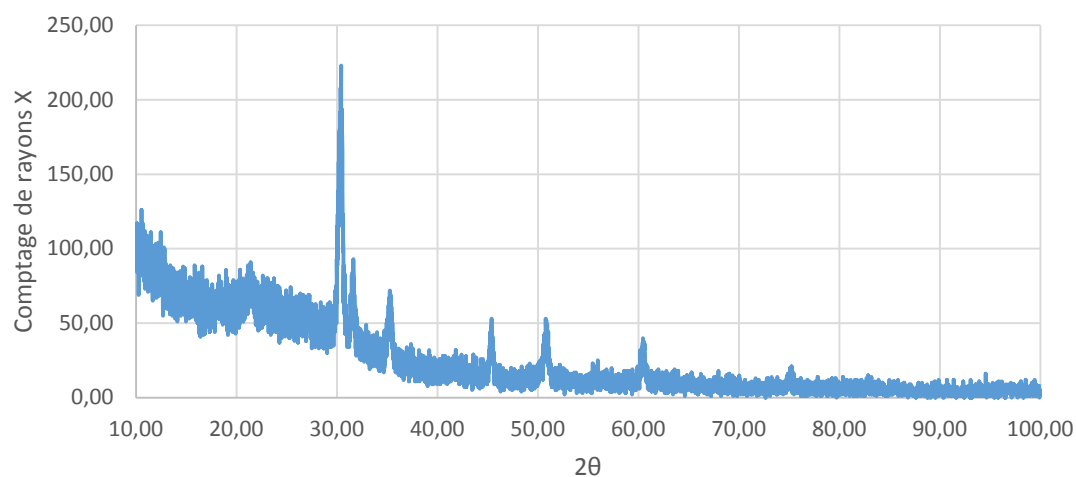


Figure 5.51 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 4 (voir Tableau 5.2)

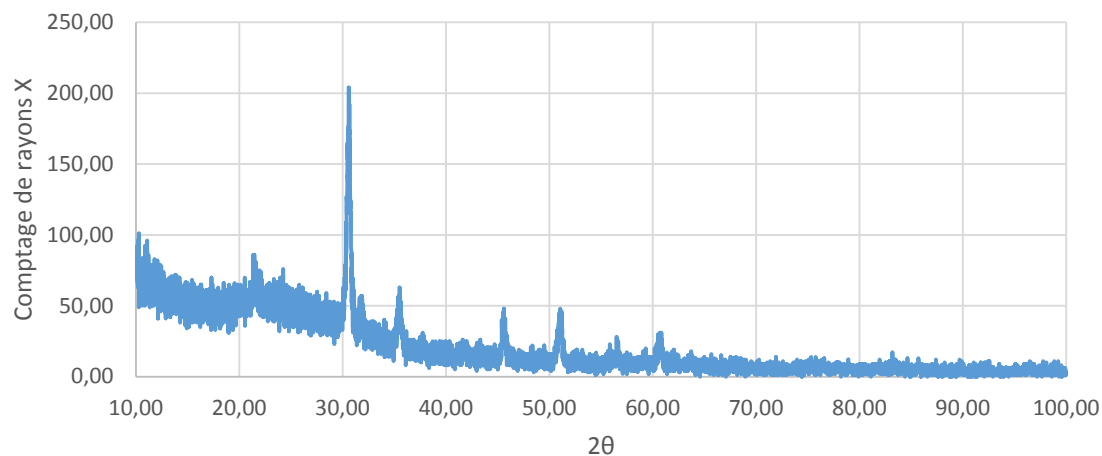


Figure 5.52 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 8 (voir Tableau 5.2)

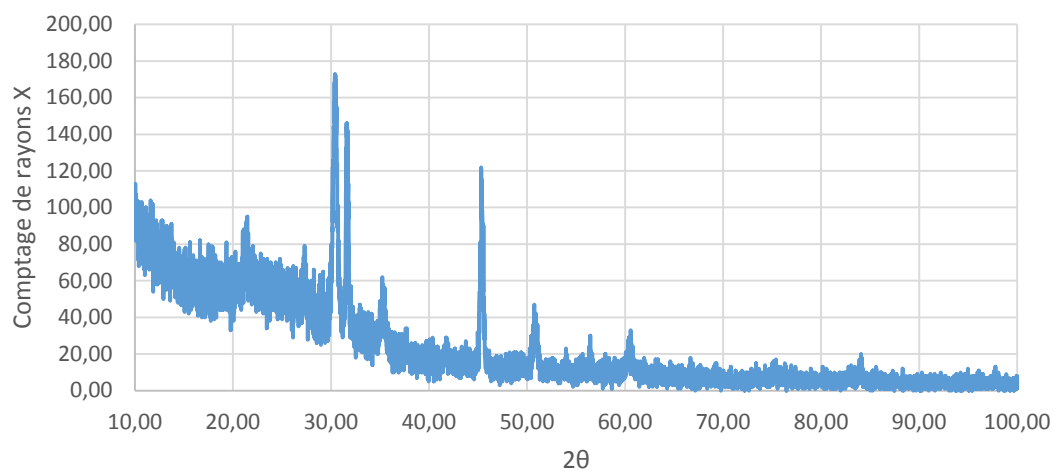


Figure 5.53 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 13 (voir Tableau 5.2)

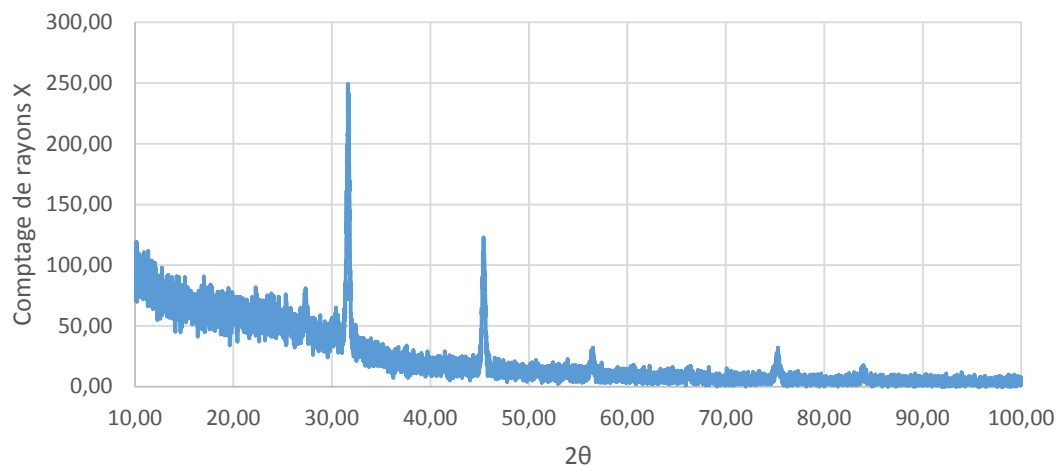


Figure 5.54 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 17 (voir Tableau 5.2)

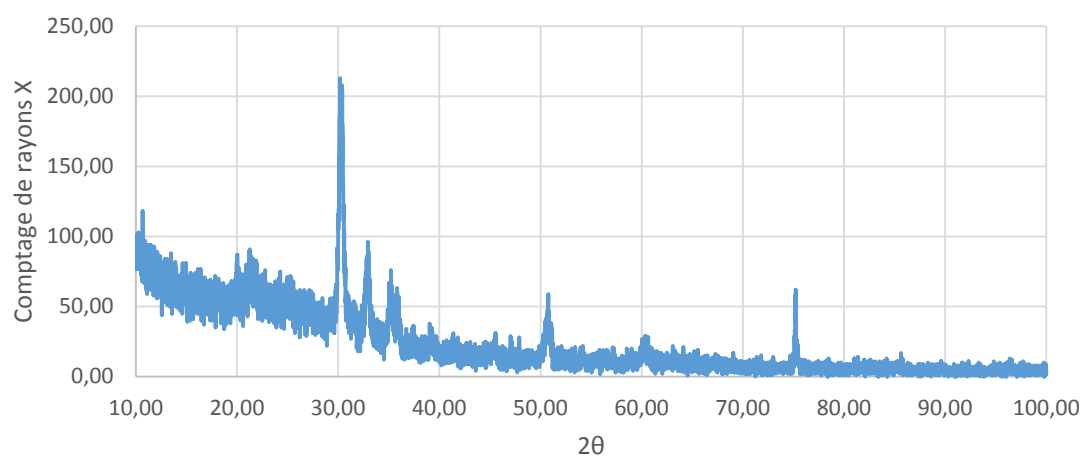


Figure 5.55 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 18 (voir Tableau 5.2)

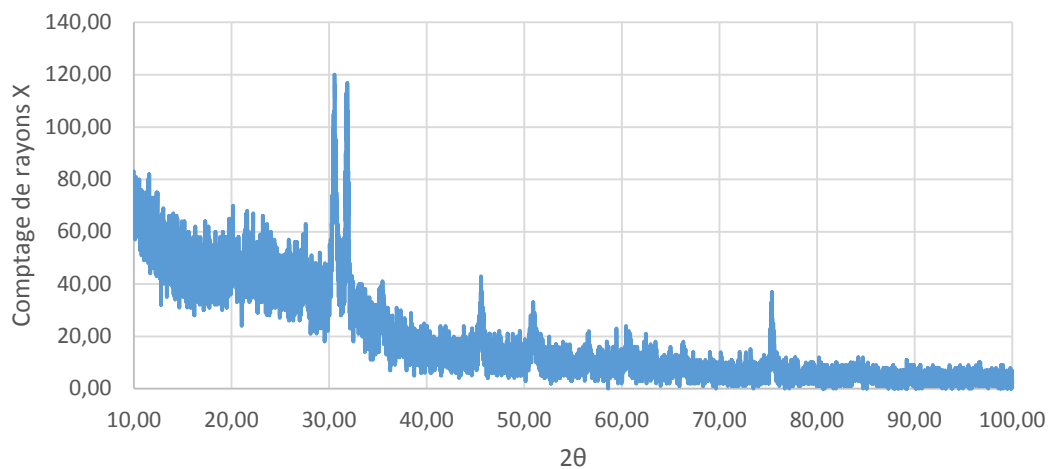


Figure 5.56 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 21 (voir Tableau 5.2)

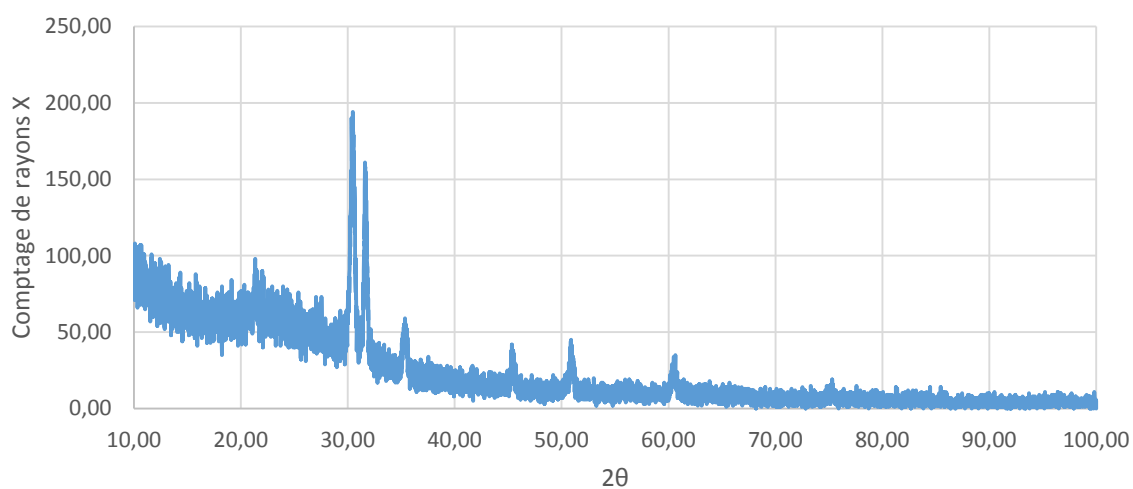


Figure 5.57 : Diffractogramme obtenu en angle rasant de l'échantillon de l'expérience 23 (voir Tableau 5.2)

Tableau 5.3 : Listes des pics des spectres XRD obtenus pour les dépôts 2, 4, 8, 13, 17, 18, 21 et 23 (voir Tableau 5.2). Les lignes en jaune représentent les pics associés au FTO.

FTO après recuit	Expérience 2	Expérience 4	Expérience 8	Expérience 13	Expérience 17	Expérience 18	Expérience 21	Expérience 23
Angle 2 θ	Angle 2 θ	Angle 2 θ	Angle 2 θ	Angle 2 θ	Angle 2 θ	Angle 2 θ	Angle 2 θ	Angle 2 θ
							20,2	
21,2		21,4	21,4	21,5		21,3	21,6	21,3
							23,2	
	27,5			27,3	27,4		27,6	
30,3	30,6	30,4	30,6	30,4		30,2	30,6	30,5
	31,8	31,7		31,6	31,6		31,9	31,6
						32,9		
35,3	35,5	35,3	35,5	35,2		35,2	35,5	35,4
	45,5	45,4	45,6	45,3	45,4		45,6	45,4
50,7		50,8	51,1	50,7		50,8	50,9	50,9
				54,0				
		56,0	56,2	56,5	56,5		56,6	
							59,5	
60,5		60,5	60,8	60,6		60,7	60,4	60,6
							62,5	
							66,3	
					75,3	75,2	75,4	
				84,1				

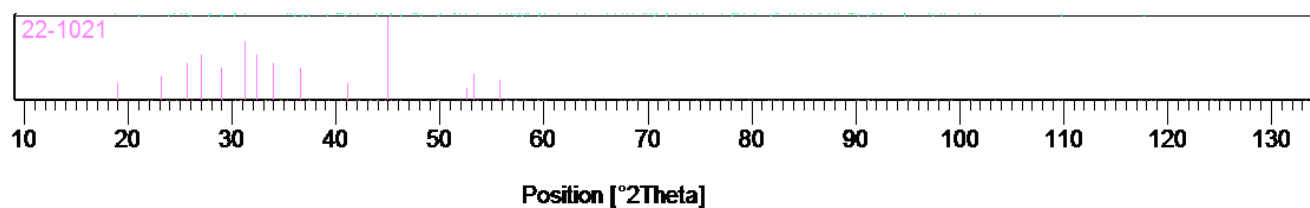


Figure 5.58 : Diffractogramme de référence du phosphure de zinc obtenu à partir du logiciel Panalytical X'pert Highscore Plus

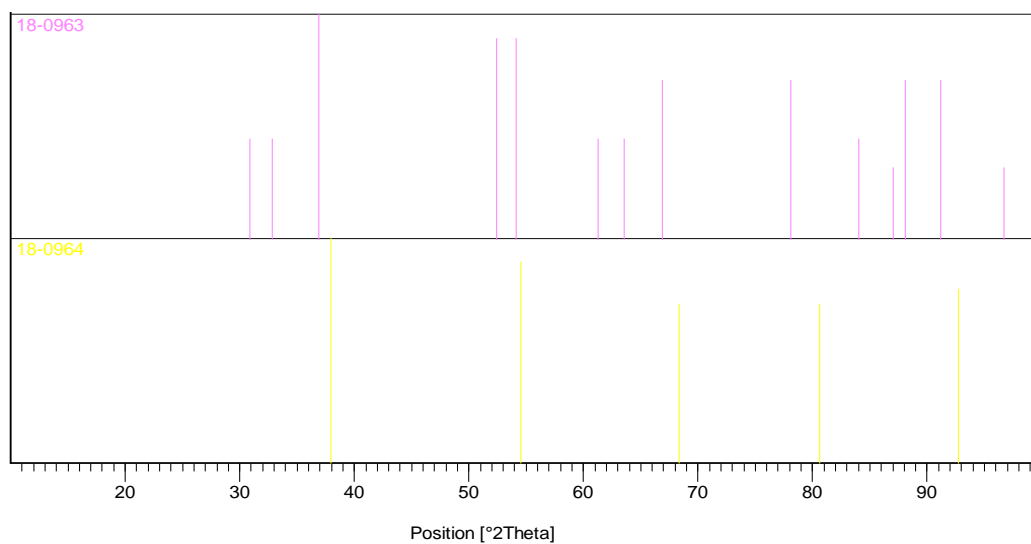


Figure 5.59: Diffractogramme de référence du phosphore obtenu à partir du logiciel Panalytical X'pert Highscore Plus

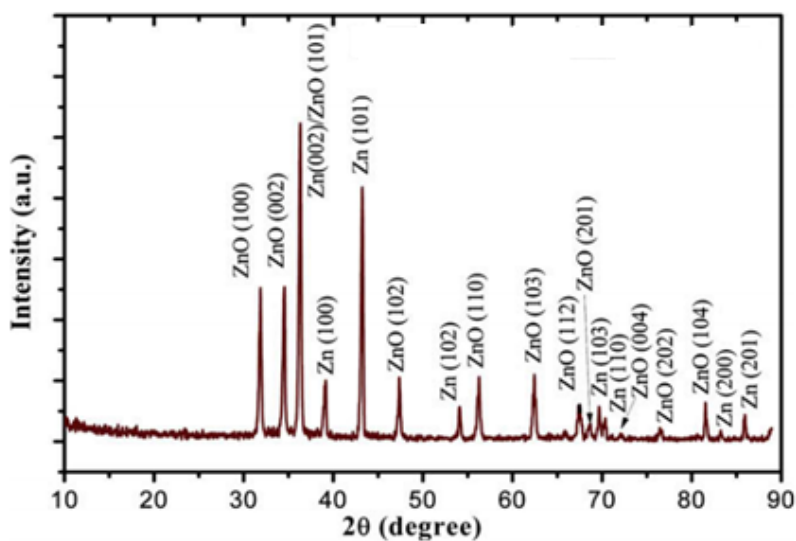


Figure 5.60: Diffractogramme regroupant les diffractogrammes de poudres de Zn et ZnO

On remarque que le diffractogramme de référence du phosphure de zinc obtenu à partir du logiciel Panalytical X'pert Highscore Plus (Figure 5.58) présente un pic 2θ net à 45° et d'autres pics autour de 30° , en particulier des pics à 27° et à environ $31,5^\circ$.

D'après le Tableau 5.3, les spectres XRD des dépôts 4, 8, 13, 18, 21 et 23 (voir Tableau 5.2) présentent l'ensemble des pics 2θ associés au FTO, c'est-à-dire les pics se trouvant à environ 21° , 30° , 35° , $50,5^\circ$ et $60,5^\circ$. En revanche, les spectres XRD des dépôts 2 et 17 ne présentent pas ces pics. Ce sont effectivement les dépôts les plus épais d'après les mesures réalisées à l'aide du mesureur d'épaisseur Mitsutoyo.

D'après le Tableau 5.3, on remarque que les spectres XRD des dépôts 2, 13, 17 et 21 présentent des pics à environ 45° , 27° et $31,5^\circ$. Ce sont les trois pics qui caractérisent les phases pures et cristallines de nanoparticules de phosphure de zinc des articles (Mobarok et al., 2014) et (Yang et al., 2007) et qu'on retrouve également dans le diffractogramme de référence du phosphure de zinc comme le montre la Figure 5.58. Ainsi, les dépôts 2, 13, 17 et 21, qui présentent des pics MEB-EDS associés au zinc et au phosphore et les pics XRD associés au phosphure de zinc, sont probablement du phosphure de zinc.

D'après le Tableau 5.3, on remarque que les spectres XRD des dépôts 4 et 23 présentent des pics à environ 45° et $31,5^\circ$ et que le spectre XRD du dépôt 8 présente un pic à 45° . Ces dépôts ne présentent pas les pics caractérisant le phosphore seul, le zinc seul ou l'oxyde de zinc. Ainsi, les dépôts 4, 23 et 8, qui présentent des pics MEB-EDS associés au zinc et au phosphore et certains pics XRD associés au phosphure de zinc, pourraient également correspondre à du phosphure de zinc.

En revanche, d'après le Tableau 5.3, on remarque que le spectre XRD du dépôt 18 ne présente aucun des pics à 45° , 27° et $31,5^\circ$. Ce dépôt ne présente pas les pics caractérisant le phosphore seul, le zinc seul ou l'oxyde de zinc. Le dépôt présent sur l'échantillon 18 n'est probablement pas du phosphure de zinc.

CHAPITRE 6 DISCUSSION

6.1 Incertitudes de mesure

Dans tous les travaux expérimentaux, il est impératif de tenir compte des incertitudes liées aux instruments de laboratoire, aux appareils utilisés et aux différentes techniques de caractérisation. Les résultats présentés ci-dessus sont effectivement complètement dépendants de ces incertitudes.

Concernant l'aspect expérimental au laboratoire et donc la préparation des solutions, les incertitudes se trouvent au niveau de la mesure du volume d'eau, de la mesure des masses des espèces utilisées et de la mesure du pH. Les masses des espèces sont ajustées à $\pm 0,01\text{g}$. Le pH des solutions est ajusté à $\pm 0,1$. Le volume des solutions est ajusté à $\pm 1\text{mL}$.

Concernant les expériences réalisées avec le potentiostat, l'incertitude des courants mesurés donnée par le fabricant est de l'ordre de 0,2% de la valeur lue. L'incertitude des potentiels mesurés donnée par le fabricant est également de l'ordre de 0,2% de la valeur lue + 2 mV.

Concernant les différentes techniques de caractérisation, la limite de détection de l'EDS est de l'ordre de 0,1 wt% (1 000 000 ppb) et l'exactitude de la technique est de l'ordre de 2 à 5%. L'un des problèmes observés conduisant à une incertitude dans les spectres EDS obtenus est la présence d'une grande quantité de cristaux de NaCl qui entraîne un « écrasement » des pics ne caractérisant pas les atomes de Na ou de Cl. L'irrégularité de l'épaisseur des dépôts obtenus entraînent également des incertitudes dans l'analyse quantitative des pics du spectre. La composition locale de la surface caractérisée n'est pas toujours représentative de la composition globale de l'échantillon. L'épaisseur de nos dépôts étant trop petite ($<1\text{mm}$), une analyse XRD en angle rasant a dû être effectuée pour obtenir les spectres. Néanmoins, cette analyse en angle rasant est moins précise que celle où on fait varier l'angle 2θ . Ainsi, que ce soit pour la caractérisation MEB-EDS ou pour la caractérisation XRD, il n'est pas pertinent de faire une analyse quantitative des spectres obtenus, il faut se limiter à une analyse qualitative.

6.2 Effet du rajout de l'additif glycine

Dans les expériences sans glycine, il semble qu'on obtient un dépôt de zinc dans le cas où le ratio est compris entre $1 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 10$, mais pas de dépôt de phosphure de zinc. En revanche, dans les expériences sans glycine où $[\text{Zn}]/[\text{P}] < 1$, il semble que les expériences de dépôt potentiostatique ne conduisent ni à la déposition de zinc, ni à la déposition de de phosphure et ni à la déposition de phosphure de zinc. Pourtant, pour l'ensemble de ces expériences sans glycine, on observe un pic de réduction autour de -0,6V dans les courbes de voltammétrie cyclique. Dans le cas où $1 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 10$, les spectres MEB-EDS se caractérisent par la présence de pics caractérisant l'atome Zn. La présence d'un pic de réduction autour de -0,6V dans le cyclovoltamogramme et la présence des pics caractérisant l'atome de zinc dans les spectres MEB-EDS suggèrent bien une déposition de zinc. En revanche, les pics caractérisant la présence de l'atome P ne sont pas identifiables dans les spectres MEB-EDS. Dans le cas où $[\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 1$, aucun des pics caractérisant les atomes de zinc et de phosphore n'est identifiable. Cette observation des spectres MEB-EDS suggère qu'aucun dépôt ne s'est formé mais cela ne semble pas cohérent avec la présence du pic de réduction autour de -0,6V dans le cyclovoltamogramme. On peut supposer qu'il y a eu formation d'un dépôt mais en si petite quantité qu'il n'est ni détectable à vue d'œil, ni par MEB-EDS.

Dans les expériences avec glycine, l'ensemble des courbes obtenues lors de ces expériences de voltammétrie cyclique menées présentent un pic d'oxydation et un pic de réduction. Il apparaît que pour l'ensemble de ces courbes, le pic d'oxydation se situe autour du même potentiel -0,7V excepté pour les expériences où $[\text{glycine}] = 0,5\text{M}$ et $[\text{Zn}] = 0,1\text{M}$. Il apparaît également que pour l'ensemble de ces courbes, le pic de réduction se situe autour du même potentiel -1V. Ce pic de réduction peut être attribué à la formation de zinc, de phosphore ou de phosphure de zinc.

Les spectres MEB-EDS des dépôts obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -0,8V présentent quatre situations différentes :

- les pics caractérisant les atomes de zinc et de phosphore sont identifiables
- les pics caractérisant les atomes de zinc sont identifiables mais ceux caractérisant le phosphore ne le sont pas
- les pics caractérisant les atomes de phosphore sont identifiables mais ceux caractérisant le zinc ne le sont pas

- aucun des pics caractérisant les atomes de zinc et de phosphore n'est identifiable.

Tableau 6.1: Récapitulatif des cas où les pics caractérisant les atomes de zinc et de phosphore sont identifiables dans les spectres MEB-EDS

	Pics de Zn et P présents	
	[Zn] = 0,01M	[Zn] = 0,1M
[Glycine] = 0,5M	$0,1 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 1$	$0,5 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 1$
[Glycine] = 1M	$0,1 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 1$	$0,5 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 1$
[Glycine] = 2M	$0,1 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 0,5$	$0,5 \leq [\text{Zn}]/[\text{P}] \leq 1$

Ainsi, lorsque la concentration en phosphore est supérieure à celle en zinc, il apparaît généralement que les spectres MED-EDS des dépôts obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V se caractérisent par des pics mettant en évidence la présence de zinc et de phosphore. La présence combinée des pics caractérisant le phosphore et le zinc pourrait indiquer la formation de phosphure de zinc dans les dépôts obtenus.

Toutefois, les spectres MED-EDS des échantillons contenant à la fois des pics de zinc et de phosphore après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V avant recuit ne se caractérisent plus tous par des spectres MEB-EDS avec à la fois des pics de zinc et de phosphore après recuit. Seuls les échantillons 2, 4, 8, 13, 17, 21 et 23 se caractérisent par des spectres MEB-EDS présentant des pics associés au zinc et au phosphore.

L'analyse XRD permet d'avoir plus d'informations sur la structure des dépôts obtenus et peut confirmer ou non la formation de phosphure de zinc dans les dépôts. Les spectres XRD des dépôts 2, 13, 17 et 21 se caractérisent par des pics à environ 45° , 27° et $31,5^\circ$. Ce sont les trois pics qui caractérisent les phases pures et cristallines de nanoparticules de phosphure de zinc des articles (Mobarok et al., 2014) et (Yang et al., 2007). Les dépôts présents sur ces échantillons pourraient probablement être du phosphure de zinc. Les spectres XRD des dépôts 4 et 23 présentent des pics à environ 45° et $31,5^\circ$ et que le spectre XRD du dépôt 8 présente un pic à 45° . Ainsi, les dépôts présents sur les échantillons 4, 23 et 8 pourraient également être à du phosphure de zinc.

Finalement, les dépôts des échantillons 2, 13, 17 et 21 se caractérisent par :

- des spectres MEB-EDS avec des pics associés au zinc et au phosphore
- des spectres XRD avec des pics associés au phosphure de zinc.

Les dépôts sur les échantillons 2, 13, 17 et 21 sont donc probablement du phosphure de zinc.

Les dépôts des échantillons 4, 8 et 23 se caractérisent par :

- des spectres MEB-EDS avec des pics associés au zinc et au phosphore
- des spectres XRD avec quelques pics associés au phosphure de zinc, mais avec aucun pic caractérisant le phosphore seul, le zinc seul ou l'oxyde de zinc.

Les dépôts sur les échantillons 4, 8 et 23 sont peut-être du phosphure de zinc.

Le dépôt de l'échantillon 18 se caractérise par :

- un spectre MEB-EDS avec des pics associés au zinc et au phosphore
- un spectre XRD avec aucun pic associé au phosphure de zinc ni avec aucun pic caractérisant le phosphore seul, le zinc seul ou l'oxyde de zinc.

Les dépôts sur les échantillons 18 n'est probablement pas du phosphure de zinc.

L'ajout de l'additif glycine a donc joué un rôle. Dans les expériences sans glycine, nous n'obtenions des dépôts ne contenant que du zinc. Dans les expériences avec glycine, il semble que nous obtenons du phosphure de zinc sous certaines conditions expérimentales.

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Ce travail de recherche avait pour objectif l'étude de l'électrodéposition du phosphore de zinc dans le but de fabriquer une pile solaire à base de ce même matériau. Les besoins mondiaux en électricité vont énormément croître de 2016 jusqu'en 2050. Certains experts tablent sur une contribution du PV de 6% dans la production de l'électricité en 2050. Aujourd'hui la production de modules PV reste essentiellement basée sur le silicium cristallin et les couches minces. Or, le phosphore de zinc possède des propriétés idéales pour constituer un panneau photovoltaïque à couches minces : une bande interdite à structure de bande directe et dont la valeur (1,5eV) est située dans la région optimale d'absorption du spectre solaire, ses constituants sont non toxiques et sont aussi très abondants sur terre. Sa préparation par électrodéposition qui est une technique simple et reproductible à grande échelle constituerait un pas important vers sa plus grande commercialisation. Les travaux disponibles dans la littérature présentant l'électrodéposition de phosphore de zinc ne s'accordent pas sur les mêmes résultats. Soliman et al (Soliman et al., 2005) observent l'obtention du phosphore de zinc alors que l'article de Nose et al (Nose et al., 2012) remet en cause cette observation et soutient que la formation de phosphore de zinc est limitée par la cinétique rapide du zinc et la cinétique lente du phosphore. En revanche, les travaux de Fotsing (Fotsing, 2015) conduisent à des dépôts ne contenant que du zinc.

Ce projet de recherche avait pour originalité par rapport aux travaux disponibles dans la littérature de travailler avec un additif : la glycine. Le fait de travailler avec de la glycine a impliqué des expériences en milieu basique pour avoir le complexe de zinc désiré contrairement aux expériences réalisées dans la littérature. Dans les expériences sans glycine, nous n'obtenions des dépôts ne contenant que du zinc. Utiliser la glycine comme additif semble avoir permis de fabriquer du phosphore de zinc par électrodéposition sous certaines conditions expérimentales. Toutefois, si les spectres MED-EDS des dépôts obtenus après dépôt potentiostatique d'une heure à -1,1V avant recuit semblent montrer qu'on peut obtenir du phosphore de zinc lorsque la concentration en phosphore est supérieure à celle en zinc pour des concentrations en glycine comprises entre 0,5M et 2M. En revanche, après recuit, il n'y a plus de tendance claire. Les spectres de certains échantillons qui contenaient à la fois du zinc et du phosphore ne contiennent plus ces différents

pics. De plus, les dépôts obtenus ont une très faible épaisseur. Les échantillons qui se caractérisaient par des pics de Zn et P après recuit ont généralement conduit à des analyses XRD semblant mettre en évidence le phosphure de zinc. Ainsi, lors de ce projet de recherche, il semble que nous soyons parvenus à fabriquer le phosphure de zinc par électrodéposition néanmoins il reste à déterminer plus précisément les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir ce matériau avec une épaisseur et une uniformité plus grandes. Cette amélioration est primordiale pour pouvoir envisager de fabriquer une pile solaire à couches minces à base de phosphure de zinc fabriqué par électrodéposition.

Les recommandations suivantes sont formulées pour la poursuite de la recherche :

- Il peut être intéressant de reproduire ces expériences mais avec d'autres électrolytes supports que le NaCl et d'étudier l'effet de la composition de l'électrolyte sur les conditions de dépôt. Il peut également être intéressant de trouver une autre méthode que le lavage à l'eau dé-ionisée pour enlever les cristaux de NaCl présents dans les dépôts obtenus car cette méthode s'est révélée peu efficace. L'un des problèmes rencontrés lors de ce projet était justement la présence non désirée de ces cristaux dans nos dépôts.
- Il peut être intéressant d'étudier l'effet du ratio $[Zn]/[P]$ sur les conditions de dépôt du phosphure de zinc de façon plus affinée et précise.
- Il peut être intéressant d'étudier l'effet de la concentration en glycine sur les conditions de dépôt du phosphure de zinc de façon plus affinée et précise.
- Il peut être intéressant d'étudier l'effet du pH sur les conditions de dépôt du phosphure de zinc de façon plus affinée et précise.
- Il peut être intéressant d'étudier l'effet de la température sur les conditions de dépôt du phosphure de zinc.
- Il est recommandé de trouver des méthodes qui permettent d'obtenir des dépôts plus uniformes et de plus grande épaisseur.

BIBLIOGRAPHIE

- Agrawal, Y., Menon, S., & Parekh, P. (2001). Mixed-ligand stability constants of divalent metal ions with glycine and hydroxamic acids. *INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY SECTION A*, 40(12), 1313-1318.
- alternatives), C. C. à l. é. a. e. a. é. (2012). *Questions de physiques autour de l'énergie solaire*.
- Ballesteros, J., Torres-Martínez, L., Juárez-Ramírez, I., Trejo, G., & Meas, Y. (2014). Study of the electrochemical co-reduction of Cu $2+$ and Zn $2+$ ions from an alkaline non-cyanide solution containing glycine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 727, 104-112.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (vol. 2): Wiley New York.
- Bhushan, M. (1982). Schottky solar cells on thin polycrystalline Zn 3 P 2 films. *Applied Physics Letters*, 40(1), 51-53.
- Bhushan, M., & Catalano, A. (1981). Polycrystalline Zn 3 P 2 Schottky barrier solar cells. *Applied Physics Letters*, 38(1), 39-41.
- Blackburn, M. E. (2000). Energie d'activation.
- Boiadjieva, T., Kovacheva, D., Lyutov, L., & Monev, M. (2008). Deposition of Zn–Cr alloy coatings from sulfate electrolyte: effect of polypropylene glycol 620 and glycine and combinations thereof. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(10), 1435-1443.
- Bosco, J. P. (2014). *Rational design of zinc phosphide heterojunction photovoltaics*. (California Institute of Technology).
- Christophe Aronica, E. J. (2009). *Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines*.
- Cohen-Tannoudji, L. (2006). *CINETIQUE DE REACTIONS LIGAND-RECEPTEUR EN SURFACE-étude fondée sur l'utilisation de colloïdes magnétiques*. (Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- Energies, P. (2015). Le développement du photovoltaïque dans le monde. Tiré de <http://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/le-developpement-du-photovoltaïque-dans-le-monde>
- Fotsing, I. (2015). *Étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques* (Ecole Polytechnique de Montréal).
- Girault, H. H. (2007). *Electrochimie physique et analytique*: PPUR presses polytechniques.
- Graziella, M. (2000). La diffraction de rayons X. Tiré de <http://loic.portelette.free.fr/Methodes/Dx/DiffractionX.htm>
- Group, E. A. (2015). Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, analyse EDS. Tiré de <http://www.eaglabs.fr/cm/eds.html>

- Hamon, A.-L. (2015). Le microscope électronique à balayage. Tiré de http://www.mssmat.ecp.fr/mssmat/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage
- IEA. (2014). *Technology Roadmap - Solar Photovoltaic Energy*. International Energy Agency.
- Kettle, S. F. (1999). *Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination*: De Boeck Supérieur.
- Lainer, V. I. (1970). *Modern electroplating: [by] V. I. Lainer. Translated from Russian [by Ch. Nisenbaum. Edited by T. Pelz]*. Jerusalem U6 - ctx_ver=Z39.88-2004&ctx_enc=info%3Aofi%2Fenc%3AUTF-8&rft_id=info%3Aid%2Fsummon.serialssolutions.com&rft_val_fmt=info%3Aofi%2Ffmt%3Akev%3Amtx%3Abook&rft.genre=book&rft.title=Modern+electroplating&rft.au=Lainer%2C+V.+I&rft.date=1970-01-01&rft.pub=Israel+Program+for+Scientific+Translations%3B+%5Bavailable+from+the+U.S.+Dept.+of+Commerce%2C+Clearinghouse+for+Federal+Scientific+and+Technical+Information%2C+Springfield%2C+Va.%5D&rft.externalDocID=1%2F83417¶mdict=en-US U7 - Book: Israel Program for Scientific Translations; [available from the U.S. Dept. of Commerce, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Va.].
- Mimani, T., & Mayanna, S. (1997). *Study of the role of sodium hypophosphite in electroless nickel bath solution*. Communication présentée à Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences (vol. 109, p. 203-209).
- Mirletz, H. M., Peterson, K. A., Martin, I. T., & French, R. H. (2015). Degradation of transparent conductive oxides: Interfacial engineering and mechanistic insights. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 529-538.
- Mobarok, M. H., Lubner, E. J., Bernard, G. M., Peng, L., Wasylishen, R. E., & Buriak, J. M. (2014). Phase-Pure Crystalline Zinc Phosphide Nanoparticles: Synthetic Approaches and Characterization. *Chemistry of Materials*, 26(5), 1925-1935.
- Neuróhr, K., Pogány, L., Tóth, B., Révész, Á., Bakonyi, I., & Péter, L. (2015). Electrodeposition of Ni from various non-aqueous media: the case of alcoholic solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7), D256-D264.
- Nose, Y., Hosokawa, K., Uda, T., & Awakura, Y. (2012). Electrochemical Deposition of Zn₃P₂ Thin Film Semiconductors Based on Potential-pH Diagram of the Zn-P-H₂O System. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(4), D181-D186.
- Ortiz-Aparicio, J., Meas, Y., Trejo, G., Ortega, R., Chapman, T., Chaînet, E., & Ozil, P. (2007). Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. *Electrochimica Acta*, 52(14), 4742-4751.
- PAQUETON, H., & RUSTE, J. (2006). Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*(P865v2).
- Pierron, Q. (2015). Les Interactions rayonnement - matière Matière et Rayonnements les techniques expérimentales d'observation et d'analyse des matériaux. Tiré de <http://slideplayer.fr/slide/3255961/>

- Rogalewicz, F., Hoppilliard, Y., & Ohanessian, G. (2001). Structures and fragmentations of zinc (II) complexes of amino acids in the gas phase. III. Rearrangement versus desolvation in the electrospray formation of the glycine-zinc complex. *International Journal of Mass Spectrometry*, 206(1), 45-52.
- Sathyamoorthy, R., Sharmila, C., Natarajan, K., & Velumani, S. (2007). Influence of annealing on structural and optical properties of Zn₃P₂ thin films. *Materials characterization*, 58(8), 745-749.
- Sharma, M., Mushrush, M., Wright, R., Shinkel, N., Sprague, S., Rozeveld, S., . . . Todd, C. (2015). Growth of polycrystalline zinc phosphide thin films by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 591, 32-38.
- Shushan, M., & Meakin, J. (1985). Zn₃P₂ as an Improved Semiconductor for Photovoltaic Solar Cells.
- Slaoui, A. (2010). *Nanostructures Pour Cellules Photovoltaïques Inorganiques*: Ed. Techniques Ingénieur.
- Soliman, M., Kashyout, A., Osman, M., & El-Gamal, M. (2005). Electrochemical deposition of Zn₃P₂ thin film semiconductors on tin oxide substrates. *Renewable energy*, 30(12), 1819-1829.
- Stepanchikov, D., & Chuiko, G. (2009). Excitons into one-axis crystals of zinc phosphide (Zn₃P₂). *Condensed Matter Physics*, 12(2), 239-248.
- Vanysek, P. Electrochemical series.
- Wood, G. B., & Brenner, A. (1957). Electrodeposition of Metals from Organic Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 104(1), 29. doi:10.1149/1.2428491
- Yang, R., Chueh, Y.-L., Morber, J. R., Snyder, R., Chou, L.-J., & Wang, Z. L. (2007). Single-crystalline branched zinc phosphide nanostructures: synthesis, properties, and optoelectronic devices. *Nano letters*, 7(2), 269-275.

ANNEXE A - SPECTRES QUALITATIFS OBTENUS PAR EDS

Spectres obtenus avant recuit

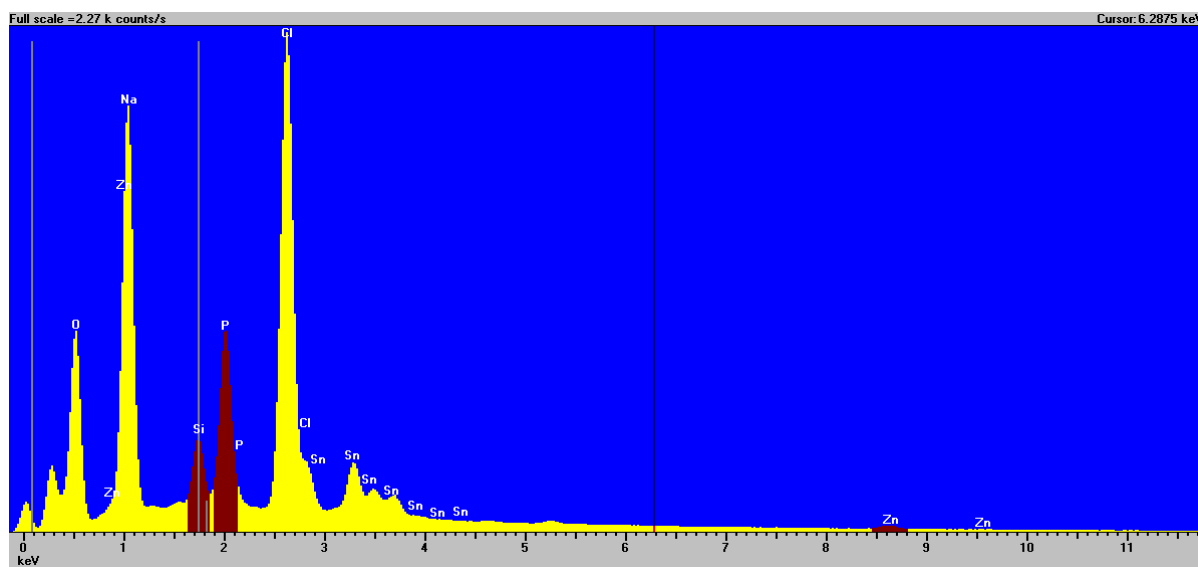


Figure 7.1 : Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 1 – voir Tableau 5.1)

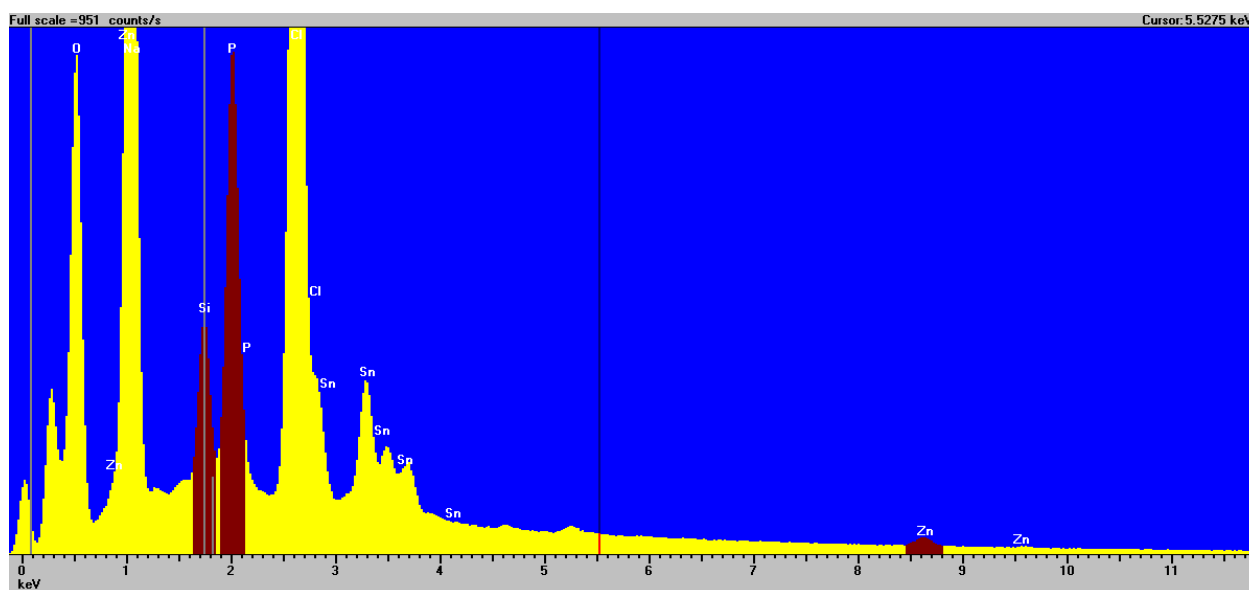


Figure 7.2: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 1 - voir Tableau 5.1)

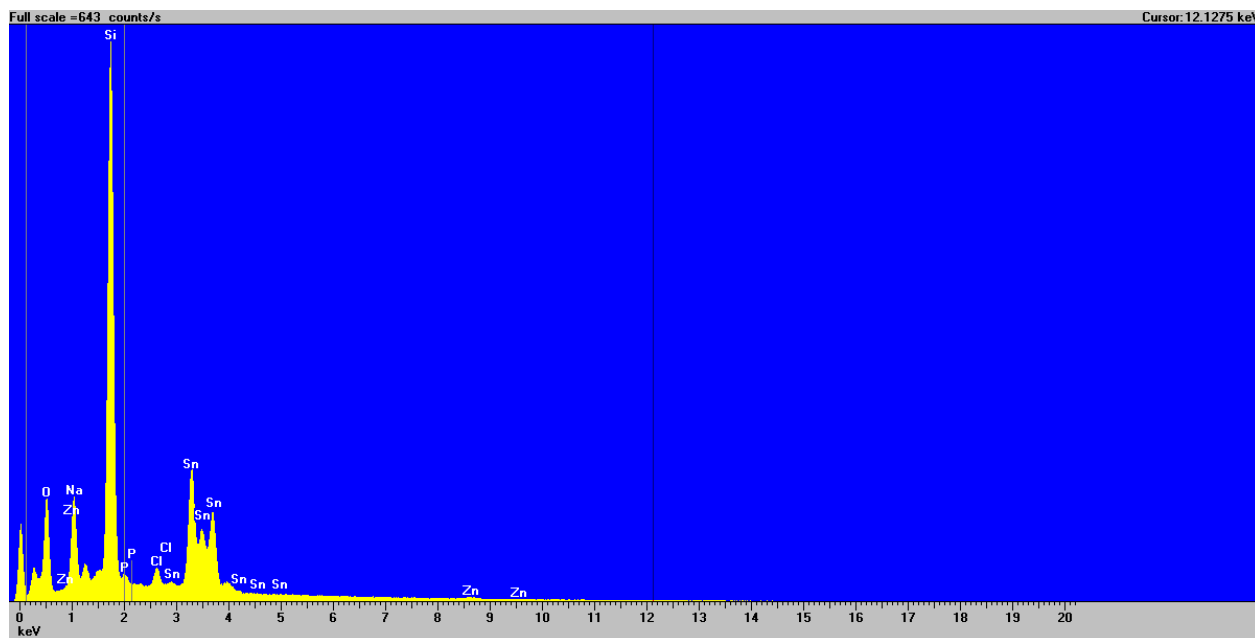


Figure 7.3: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 3 - voir Tableau 5.1)

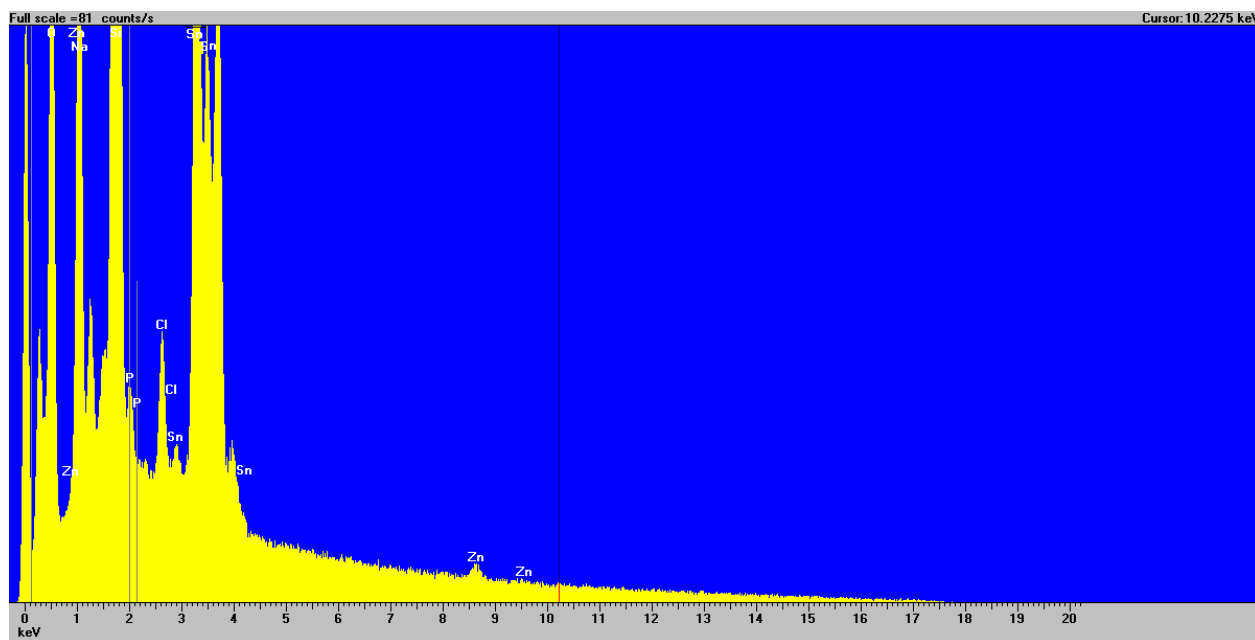


Figure 7.4: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 3 - voir Tableau 5.1)

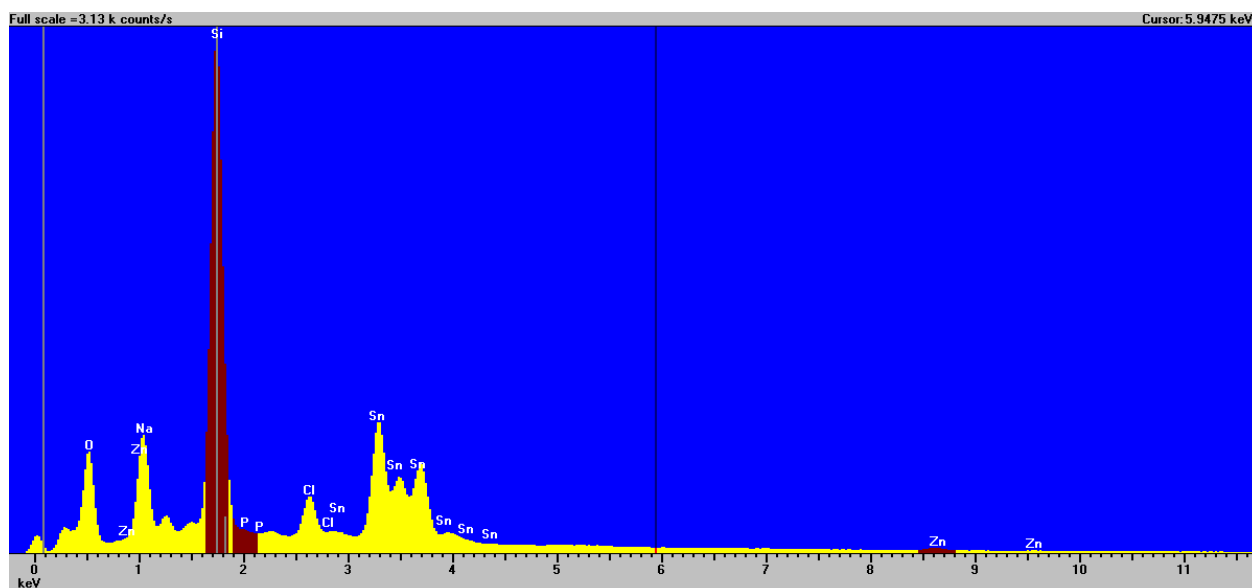


Figure 7.5: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 5 - voir Tableau 5.1)

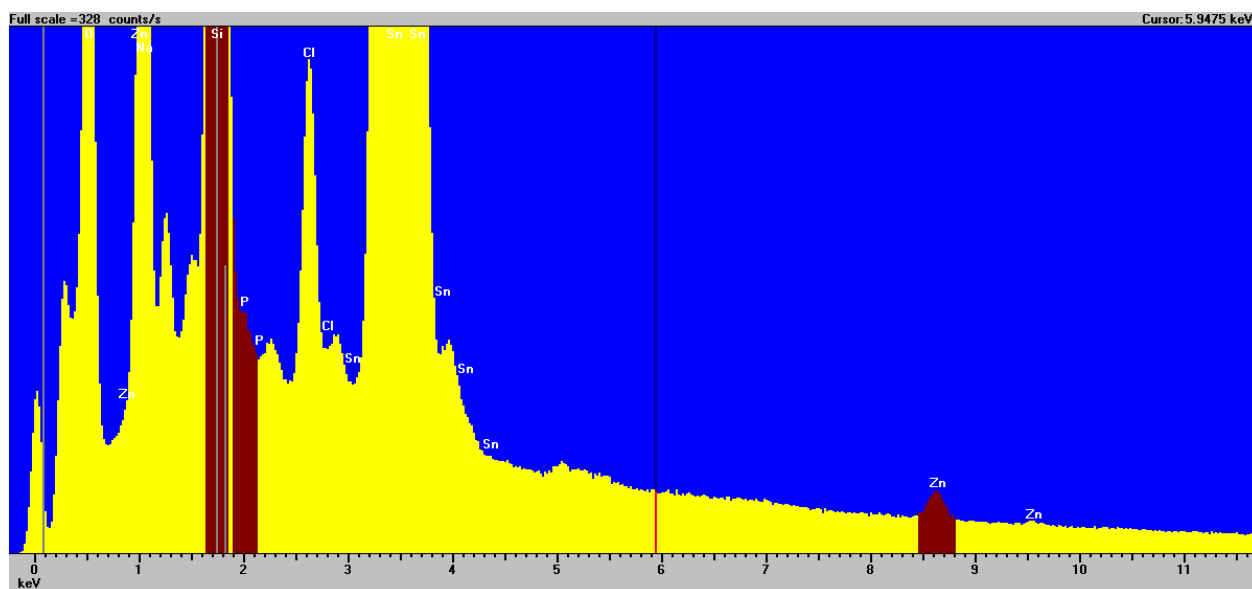


Figure 7.6: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 5 - voir Tableau 5.1)

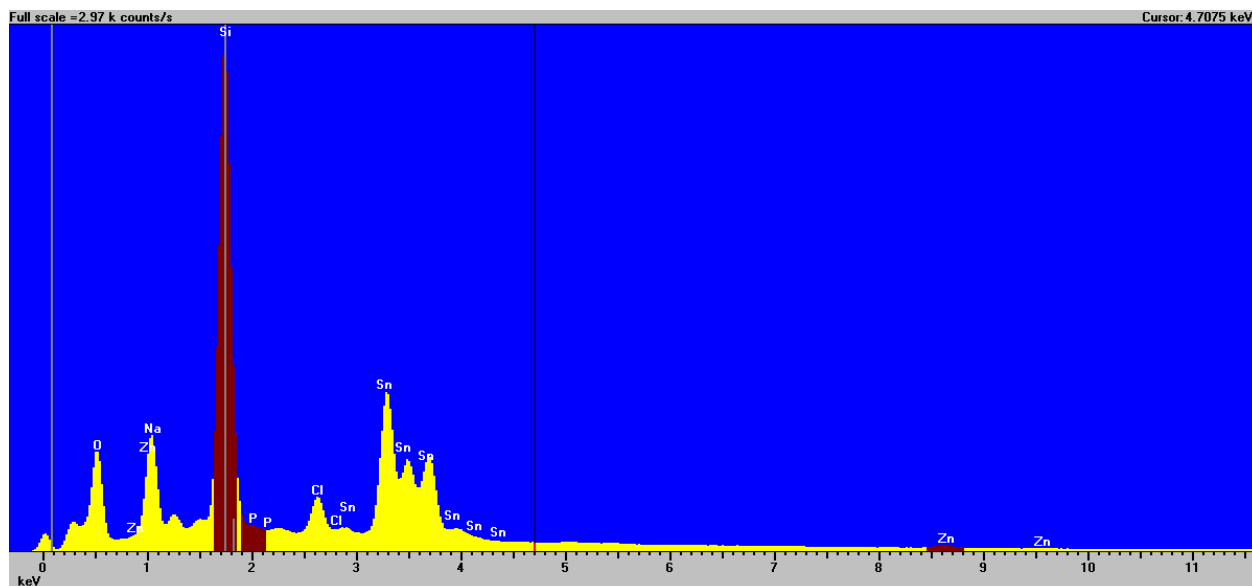


Figure 7.7: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 6 - voir Tableau 5.1)

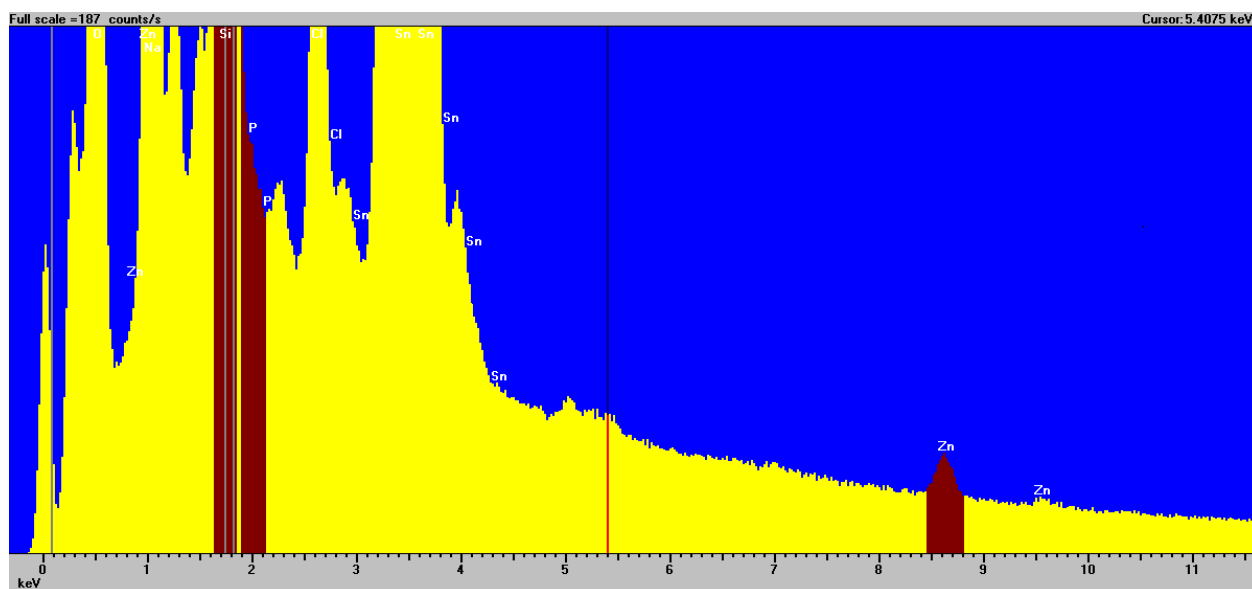


Figure 7.8: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 6 - voir Tableau 5.1)

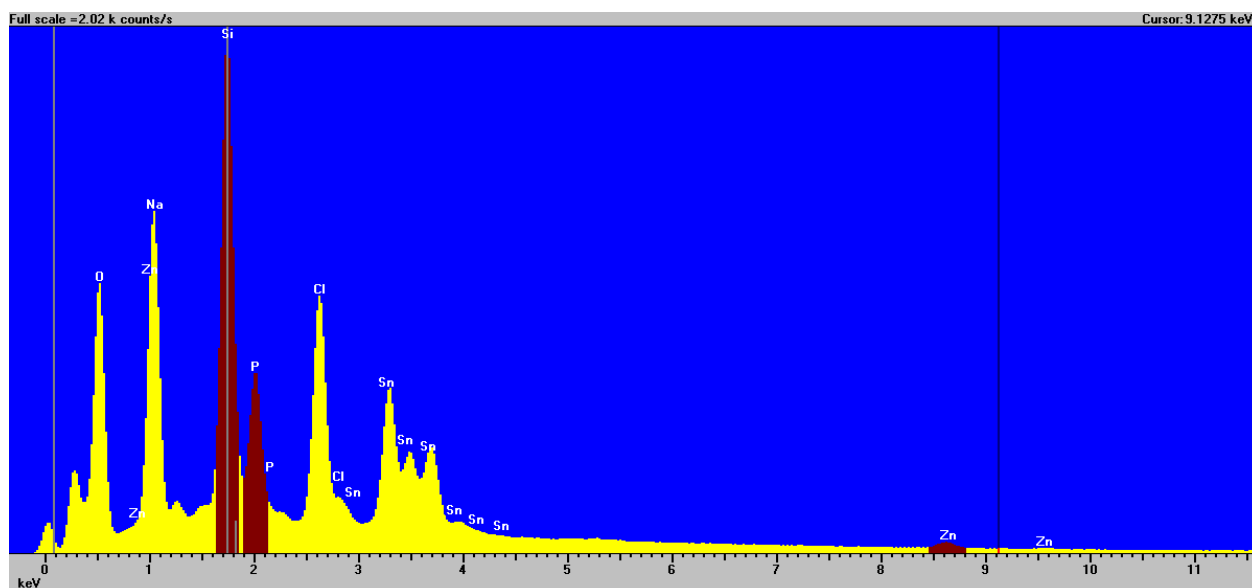


Figure 7.9: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 7 - voir Tableau 5.1)

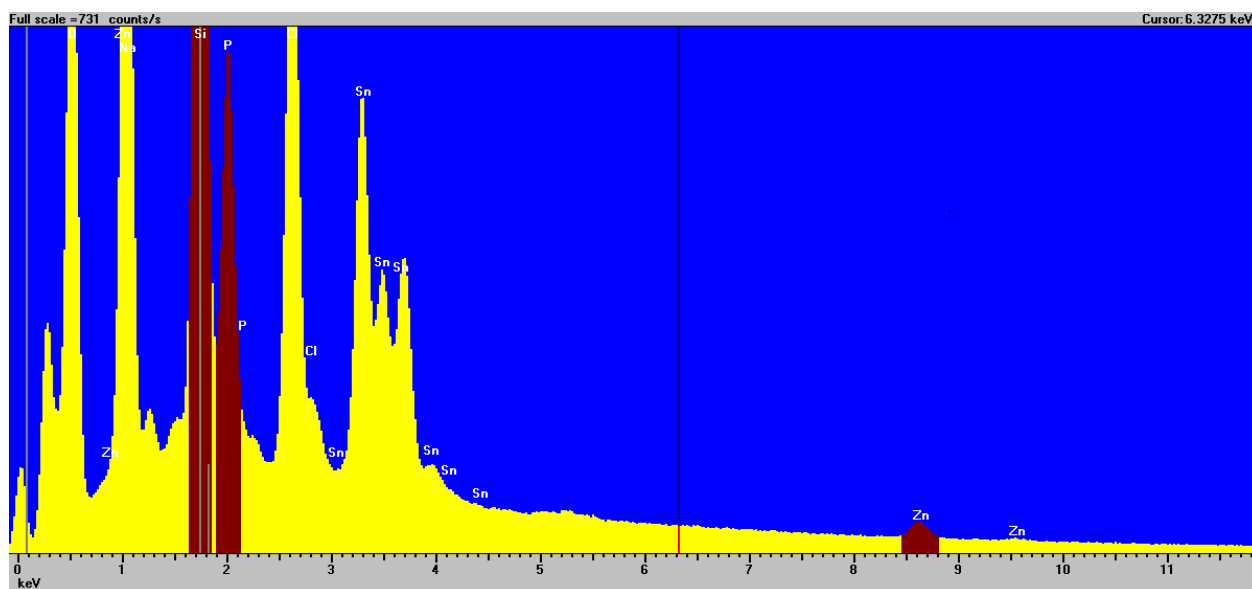


Figure 7.10: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 7 - voir Tableau 5.1)

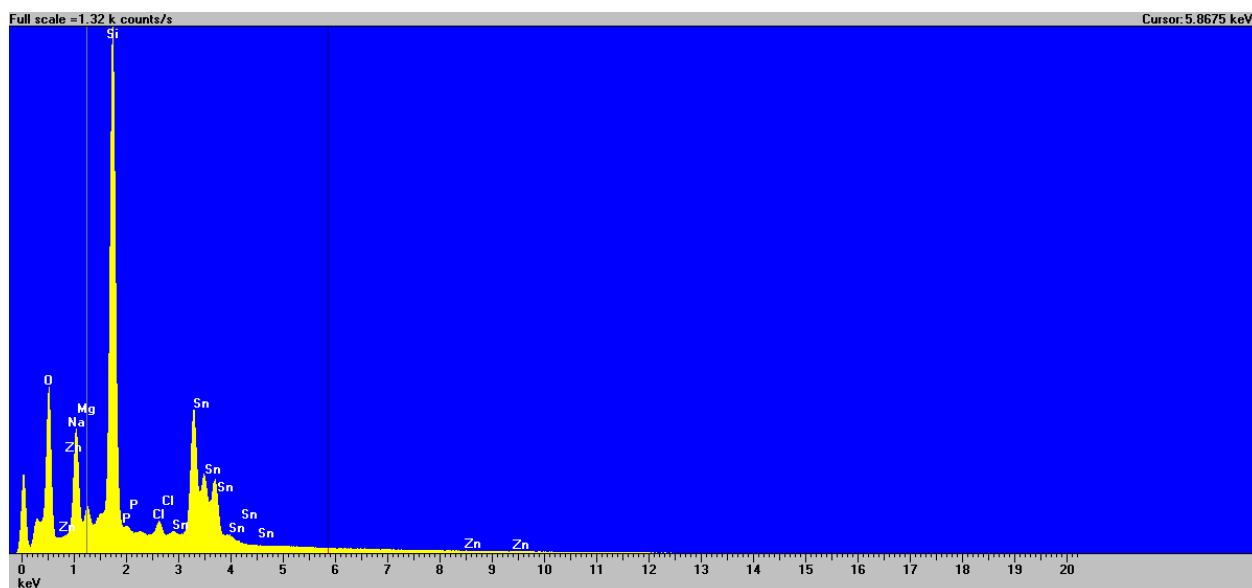


Figure 7.11: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 10 - voir Tableau 5.1)

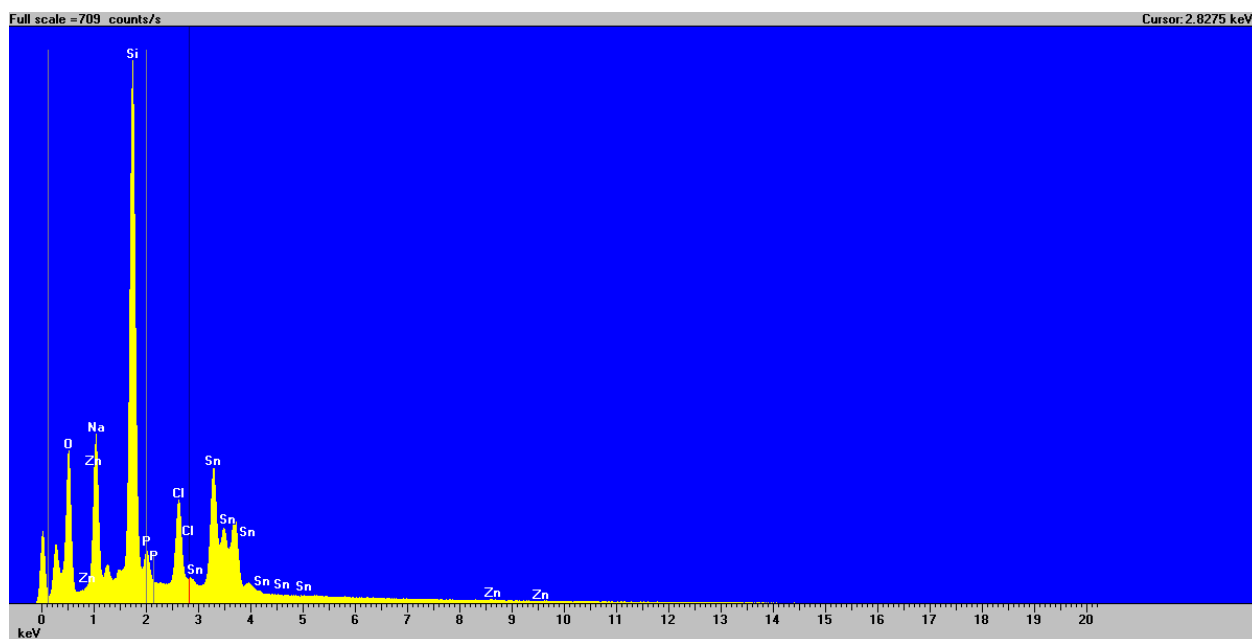


Figure 7.12: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 11 - voir Tableau 5.1)

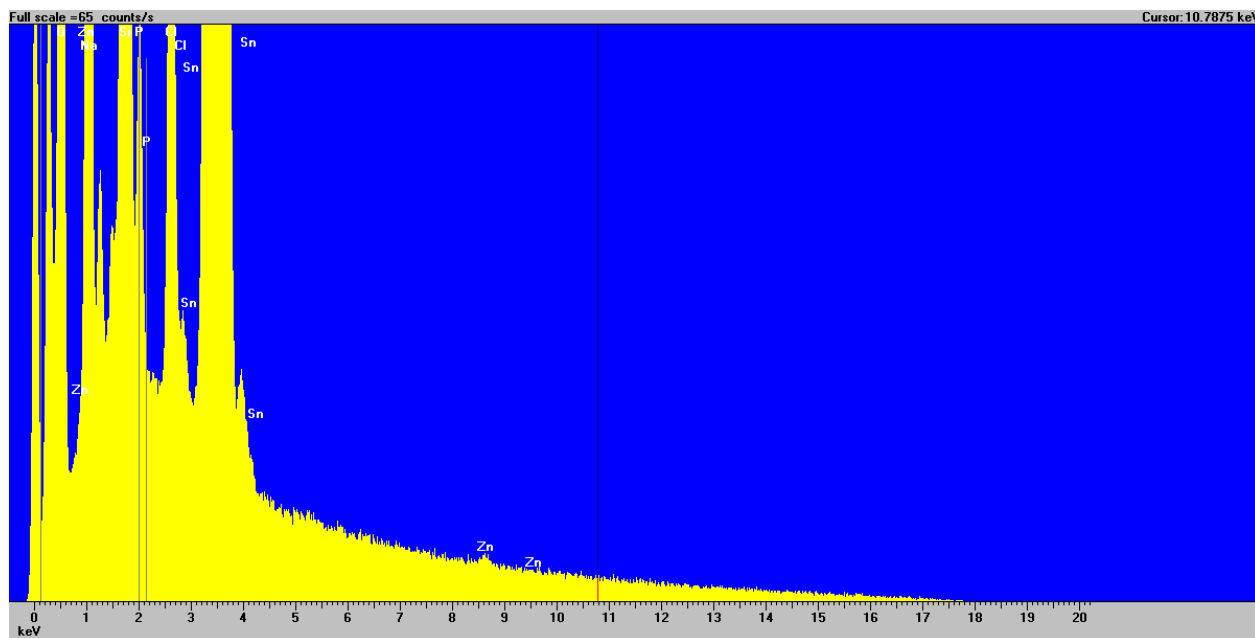


Figure 7.13: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 11 - voir Tableau 5.1)

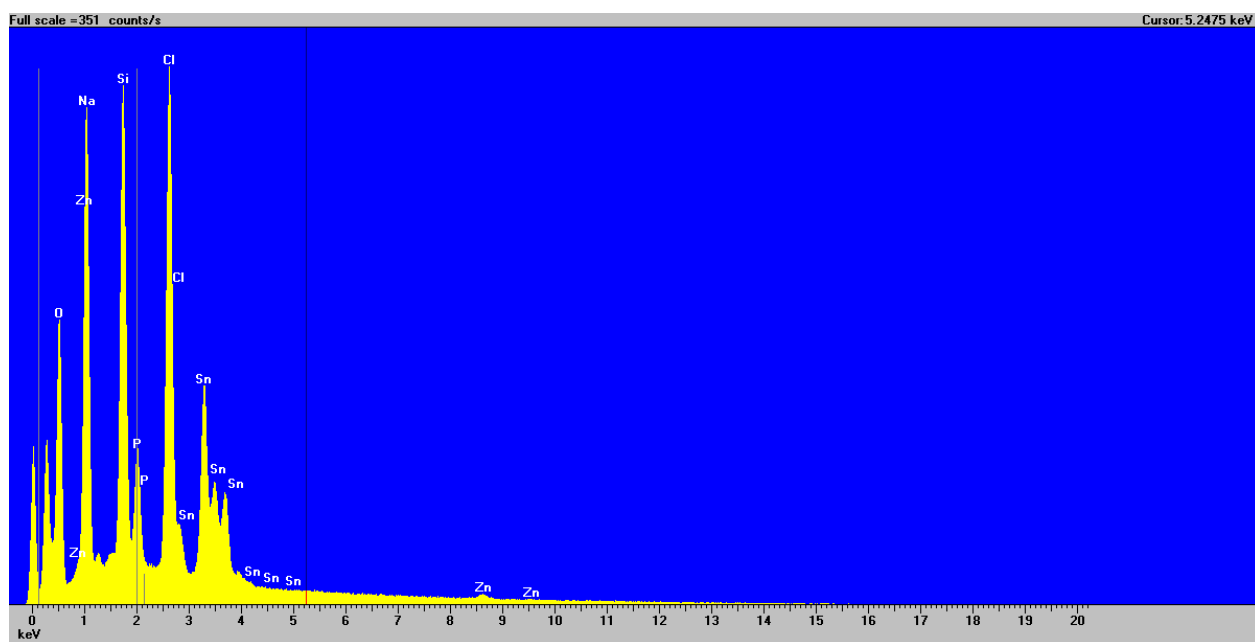


Figure 7.14: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 12 - voir Tableau 5.1)

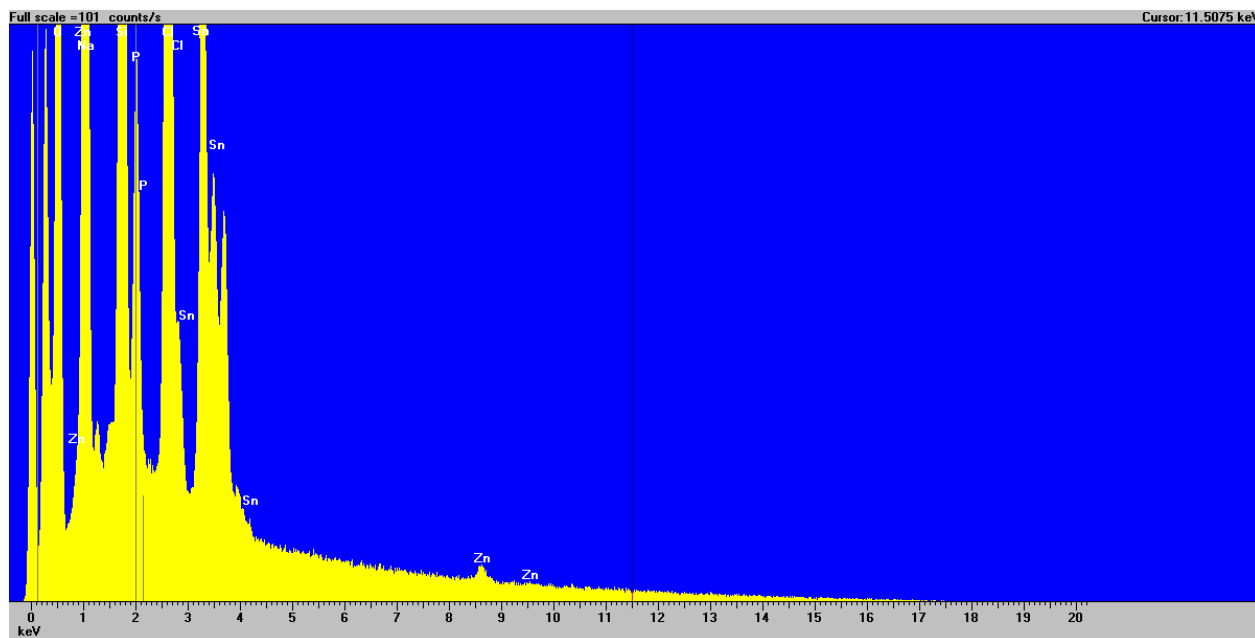


Figure 7.15: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 12 - voir Tableau 5.1)

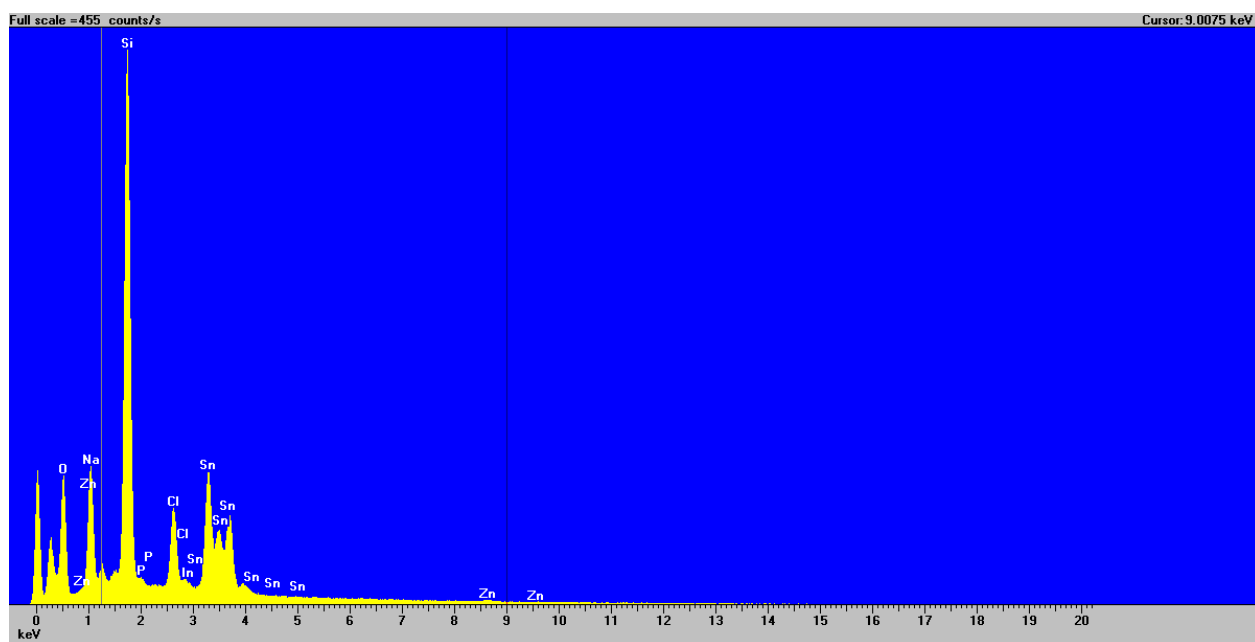


Figure 7.16: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 14 - voir Tableau 5.1)

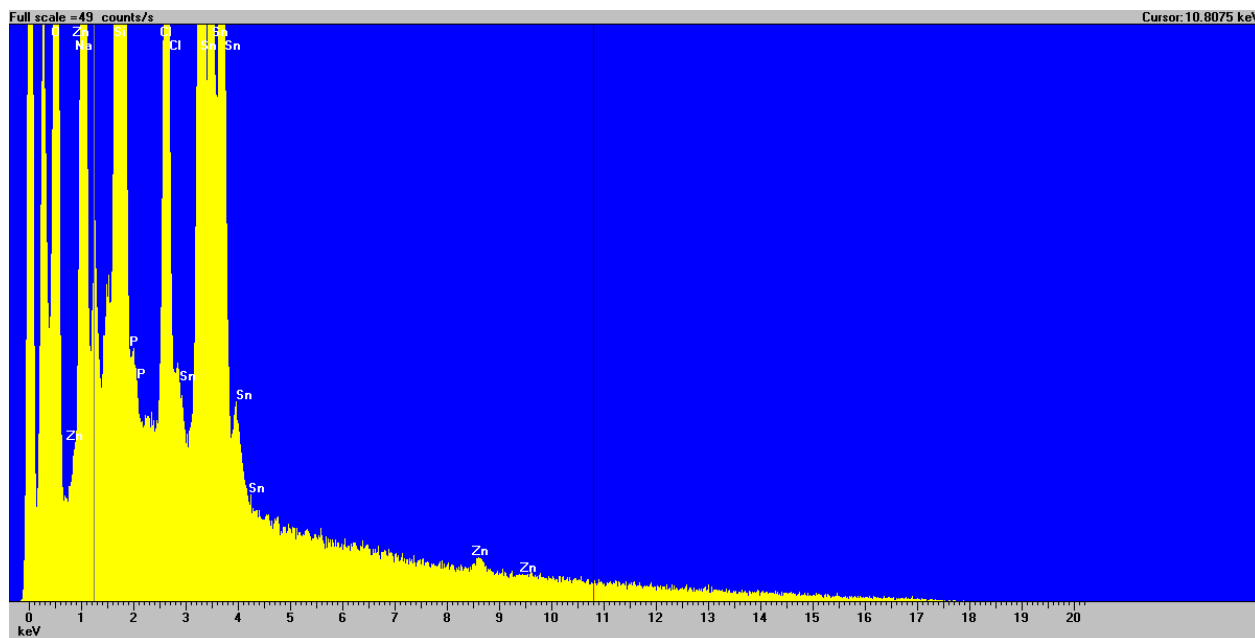


Figure 7.17: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 14 - voir Tableau 5.1)

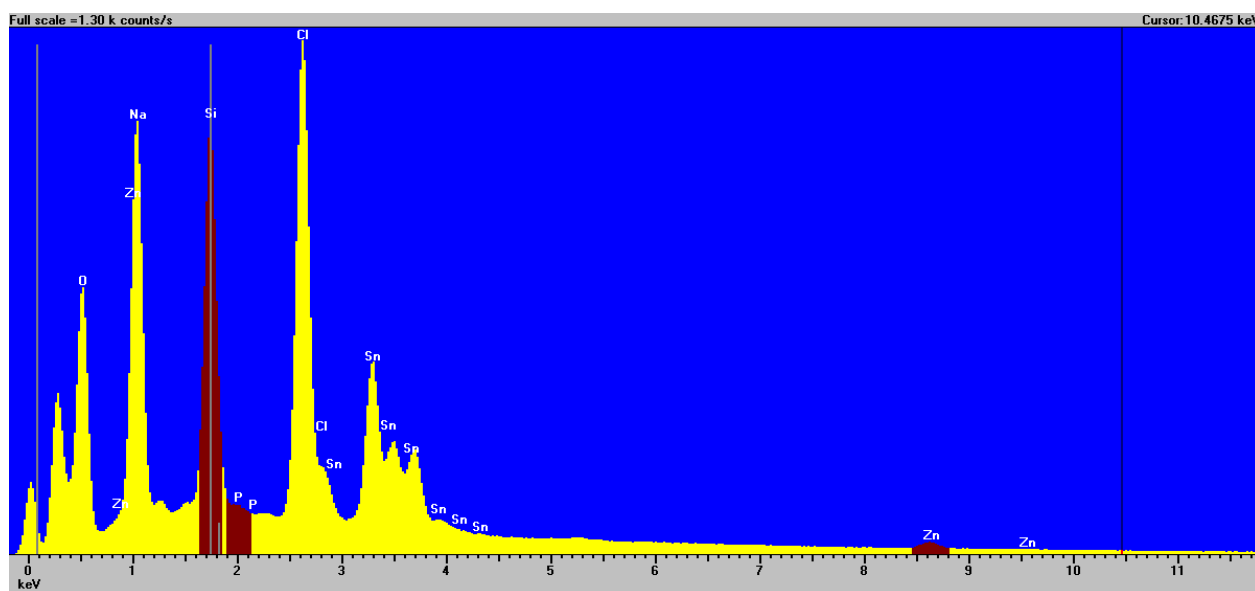


Figure 7.18: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 16 - voir Tableau 5.1)

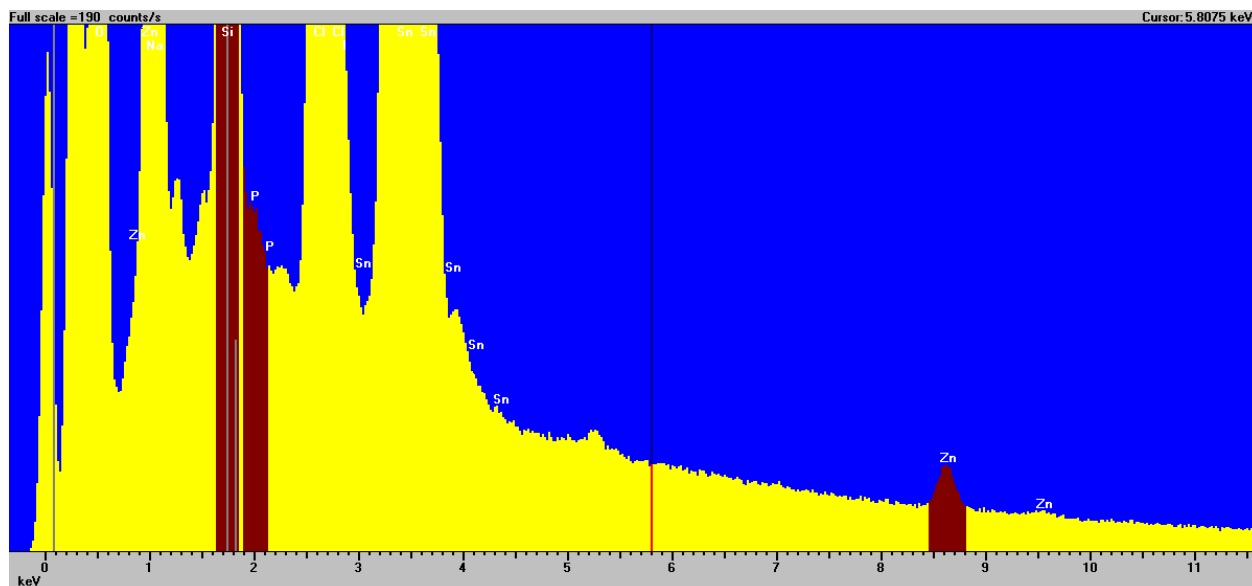


Figure 7.19: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 16 - voir Tableau 5.1)

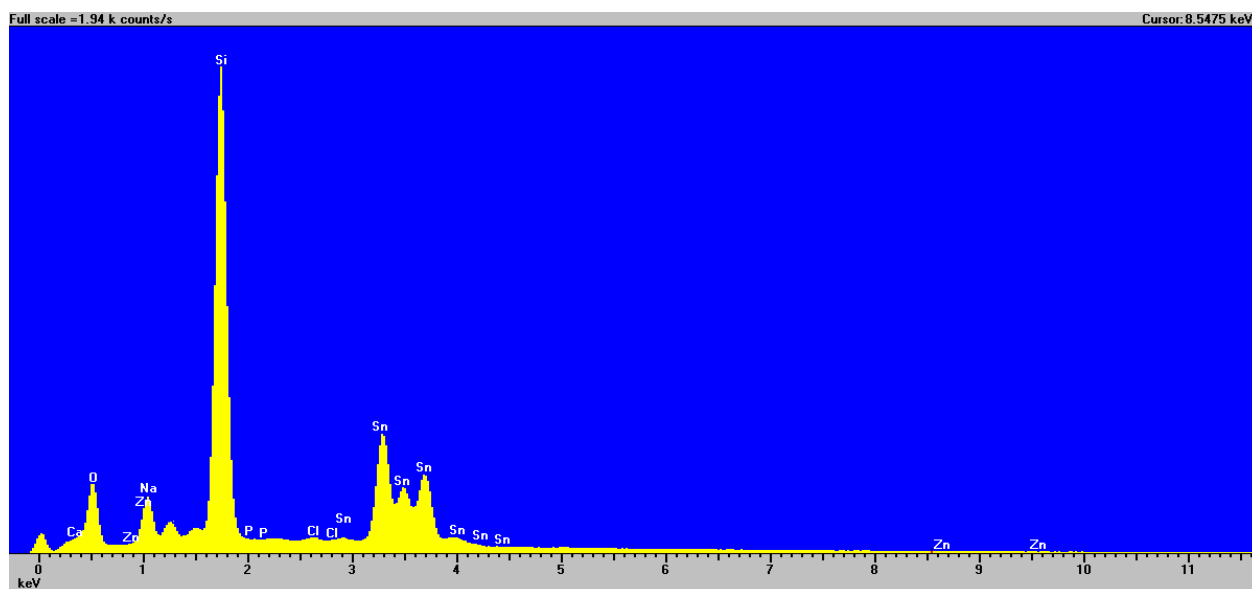


Figure 7.20: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 20 - voir Tableau 5.1)

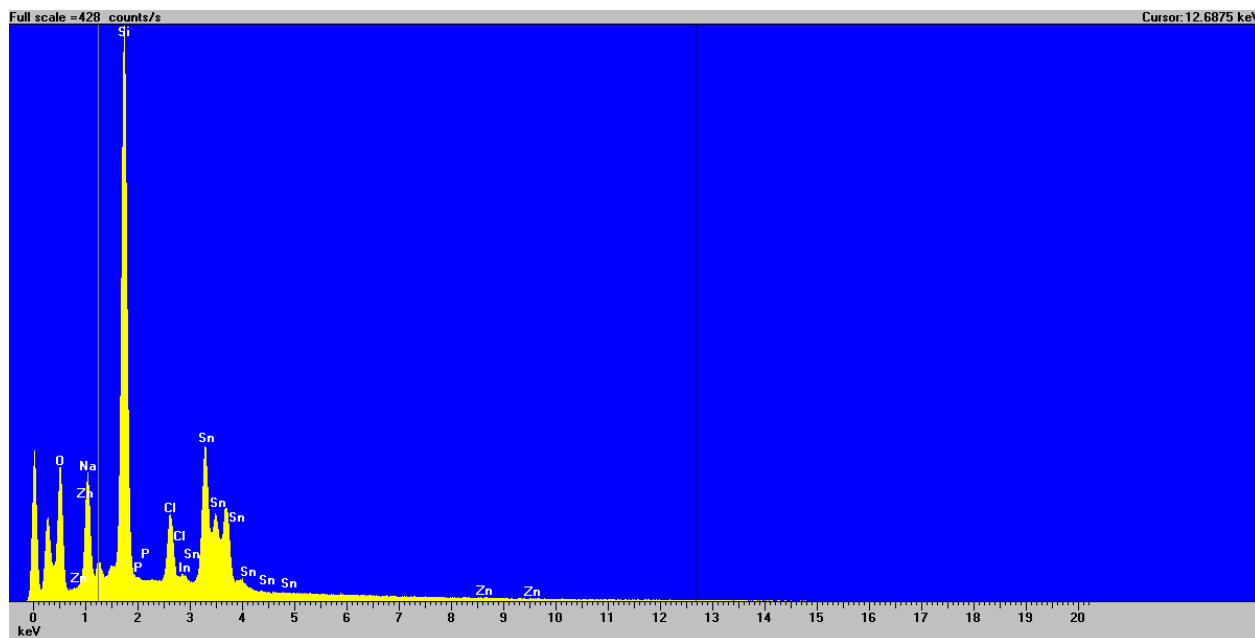


Figure 7.21: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 24 - voir Tableau 5.1)

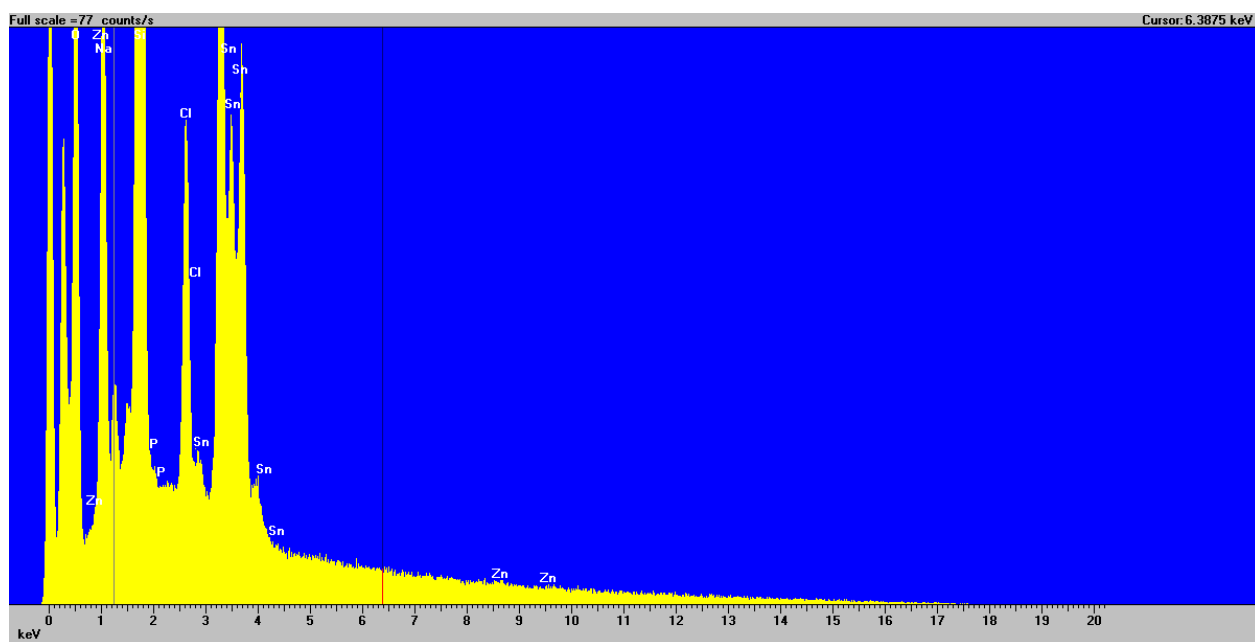


Figure 7.22: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0.01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 24 - voir Tableau 5.1)

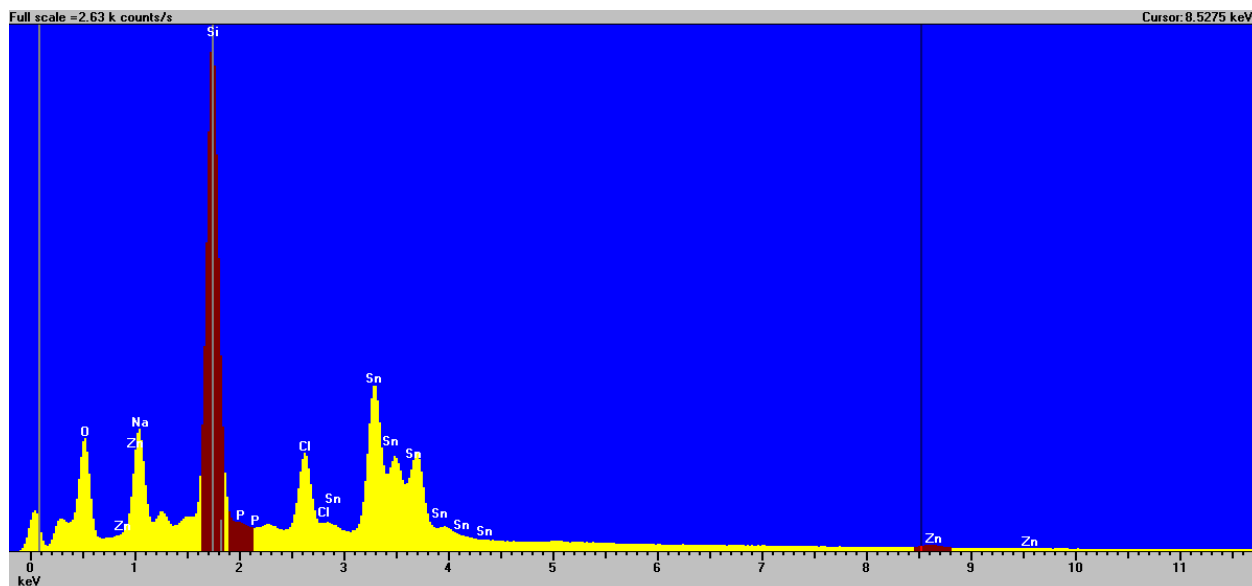


Figure 7.23: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 25 - voir Tableau 5.1)

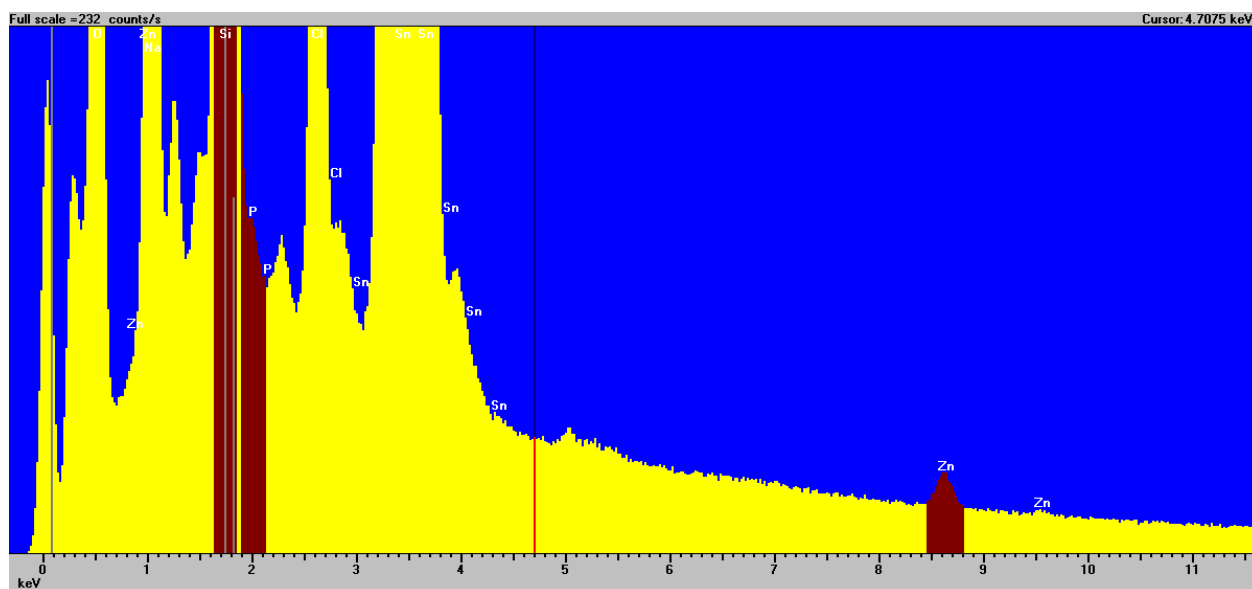


Figure 7.24: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 25 - voir Tableau 5.1)

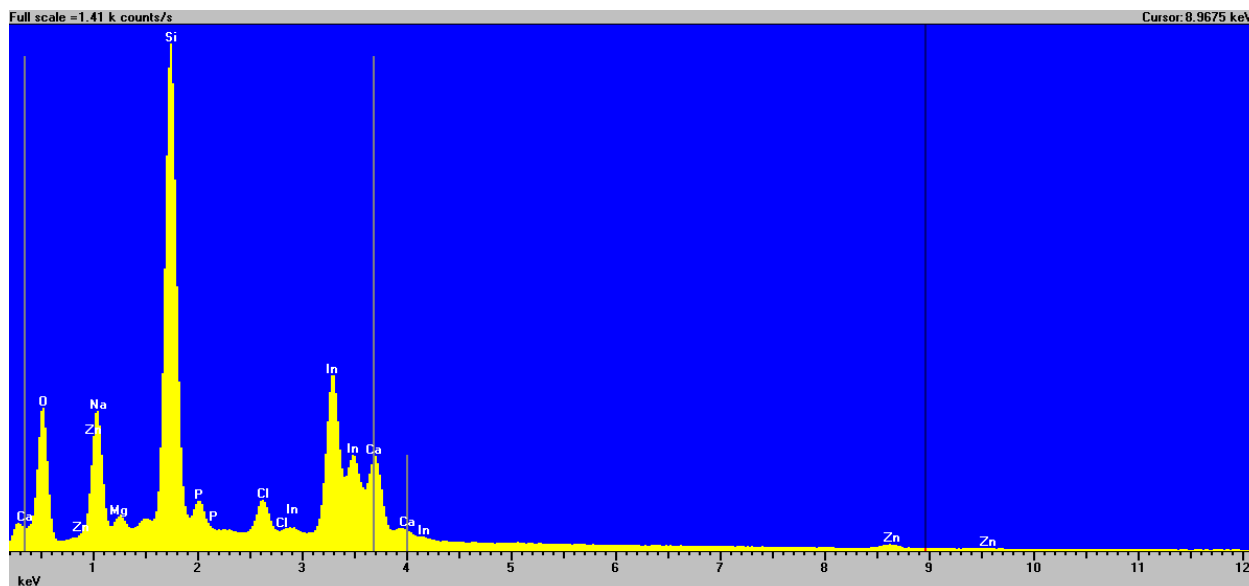


Figure 7.25: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 27 - voir Tableau 5.1)

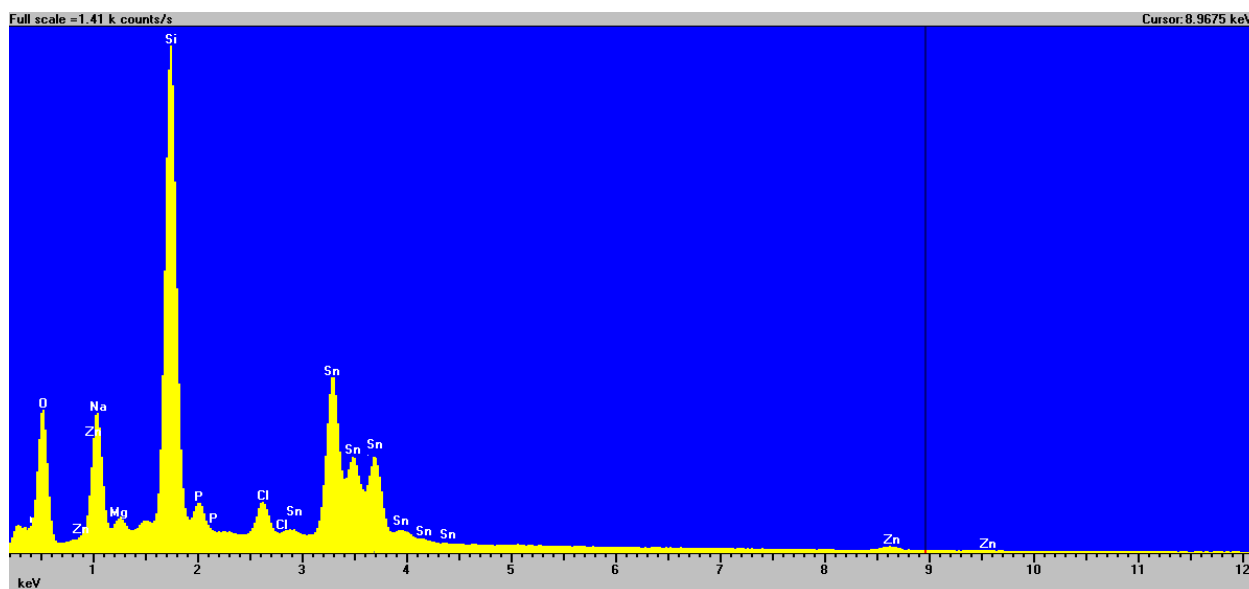


Figure 7.26: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 28 - voir Tableau 5.1)

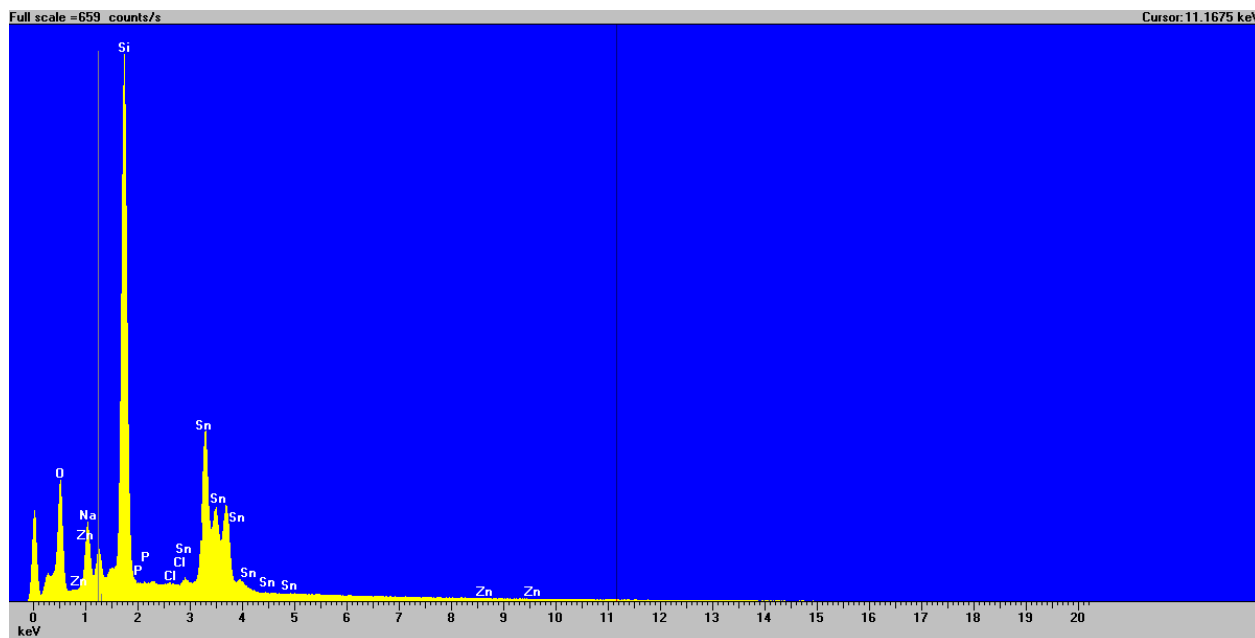


Figure 7.27: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 29 - voir Tableau 5.1)

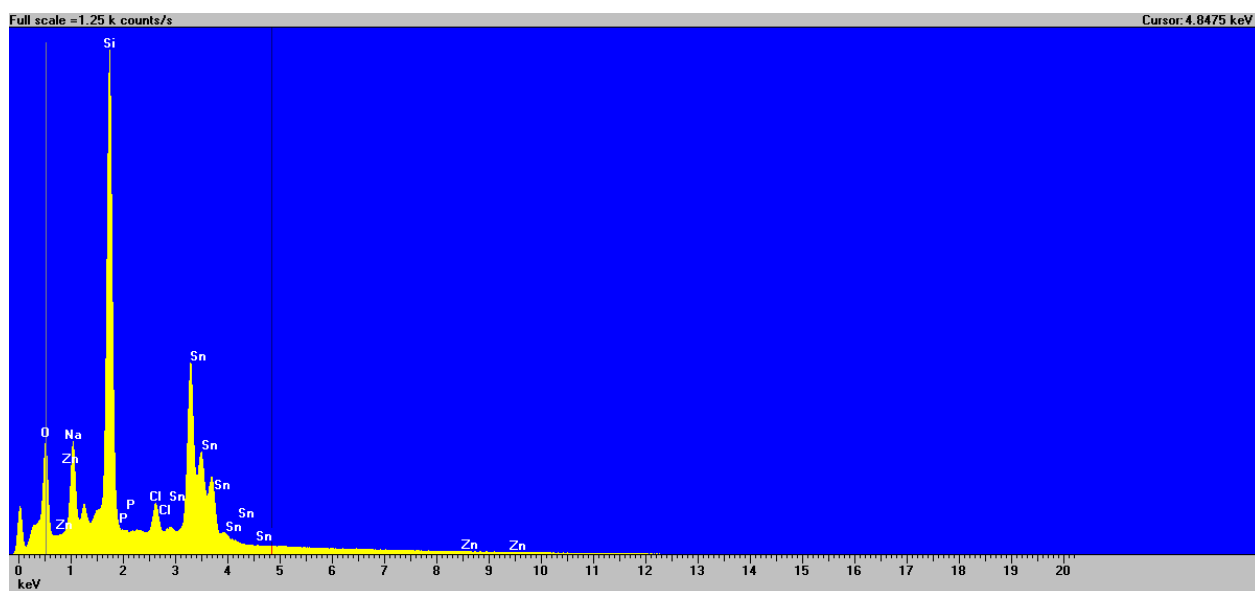


Figure 7.28: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 30 – voir Tableau 5.1)

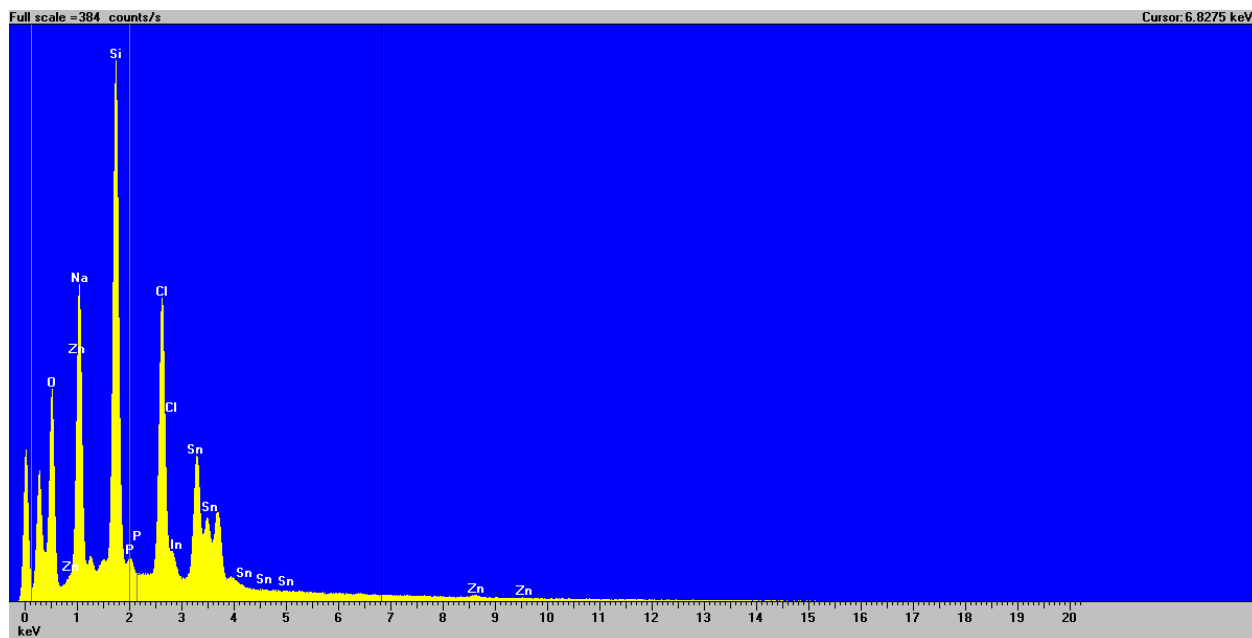


Figure 7.29: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 13 - voir Tableau 5.1)

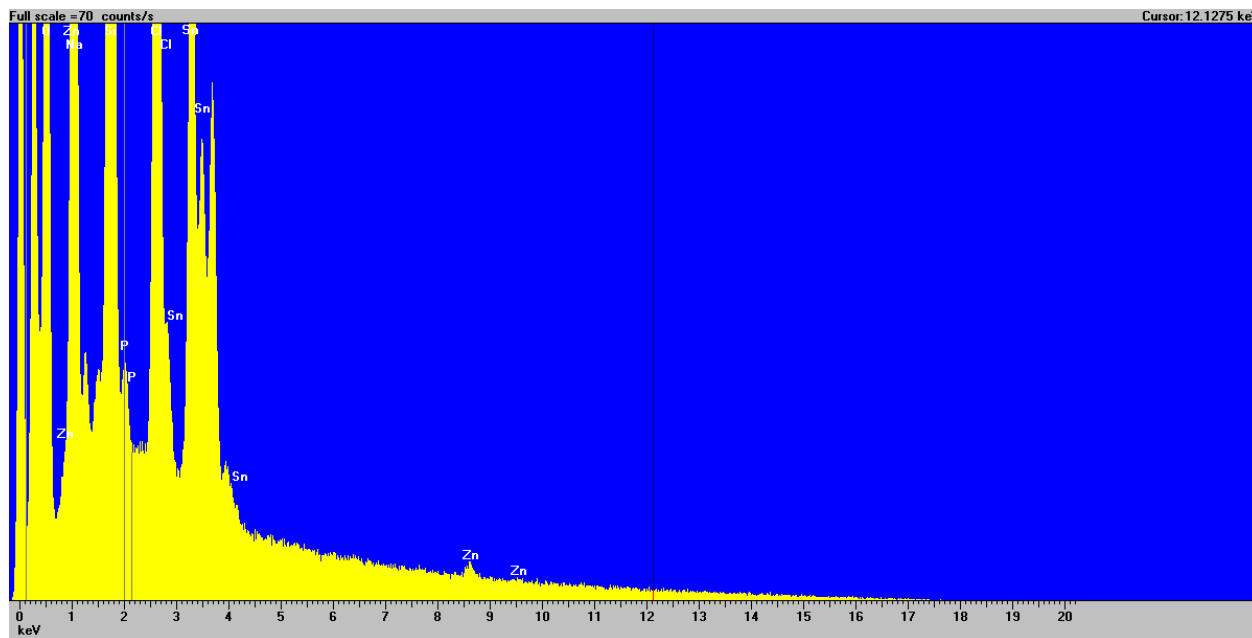


Figure 7.30: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 13 - voir Tableau 5.1)

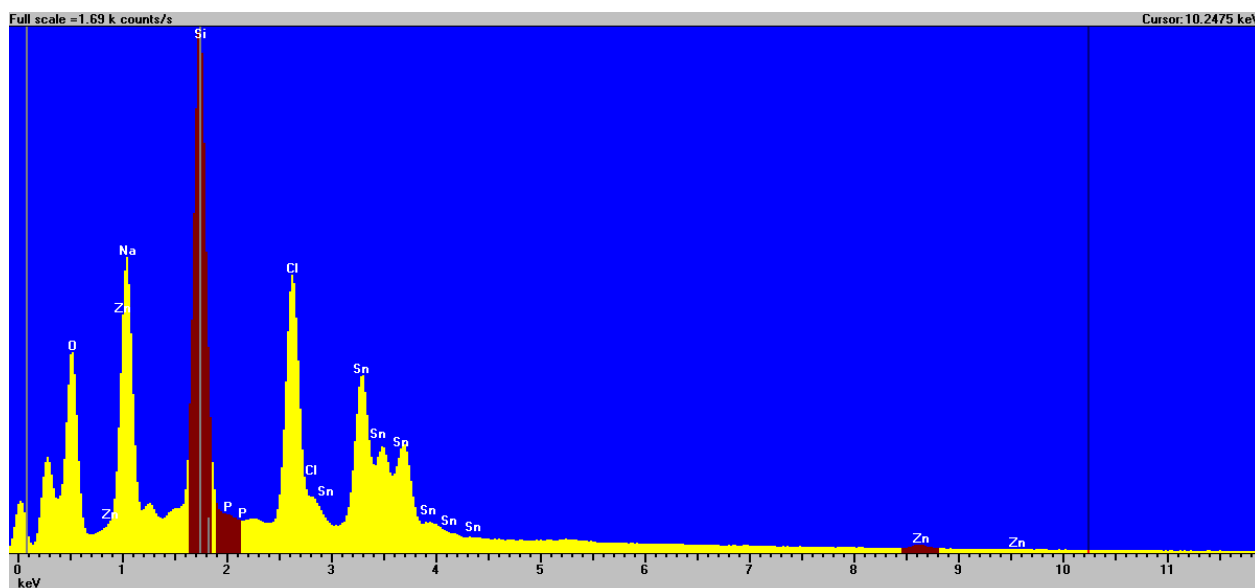


Figure 7.31: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 15 - voir Tableau 5.1)

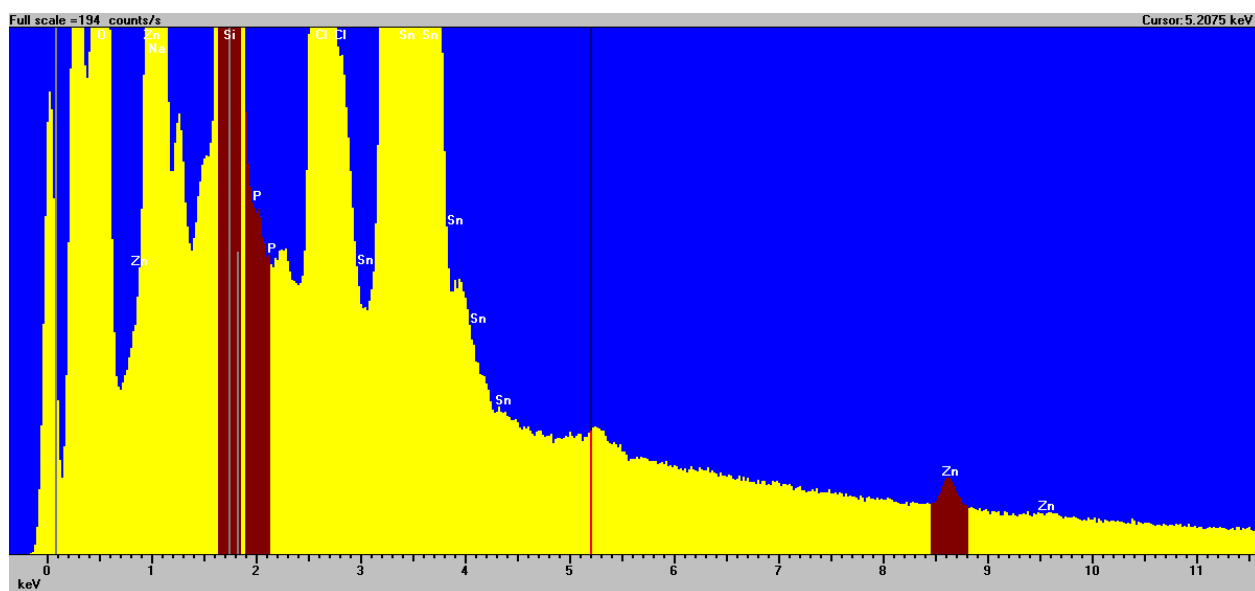


Figure 7.32: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 15 - voir Tableau 5.1)

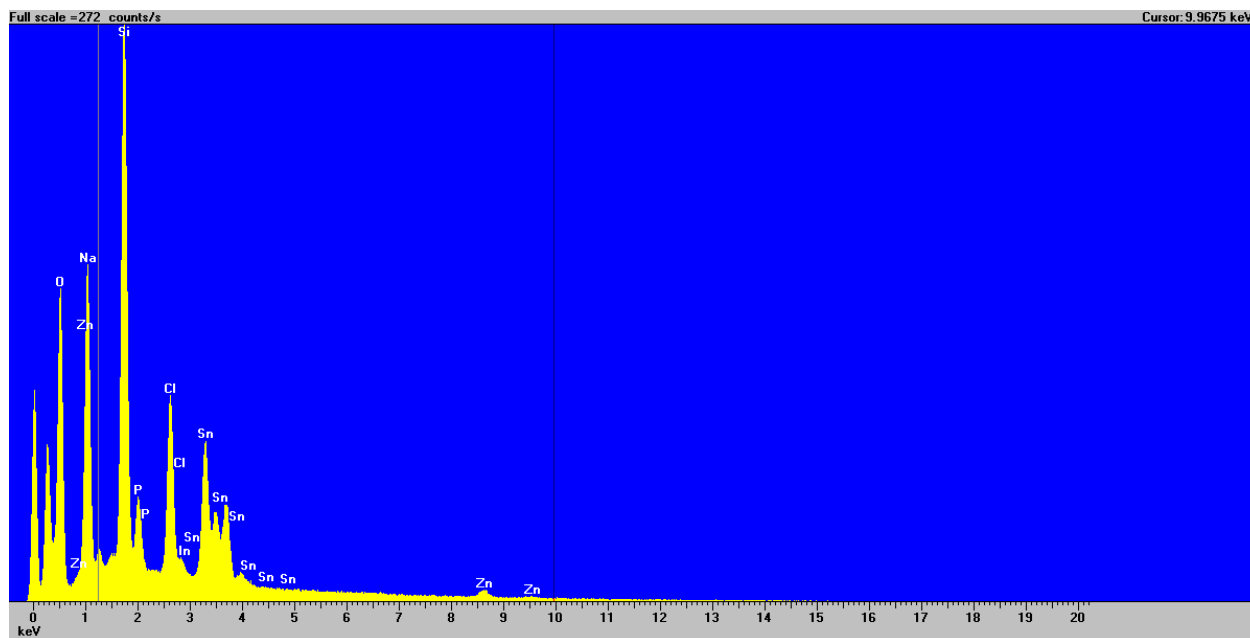


Figure 7.33: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 17 - voir Tableau 5.1)

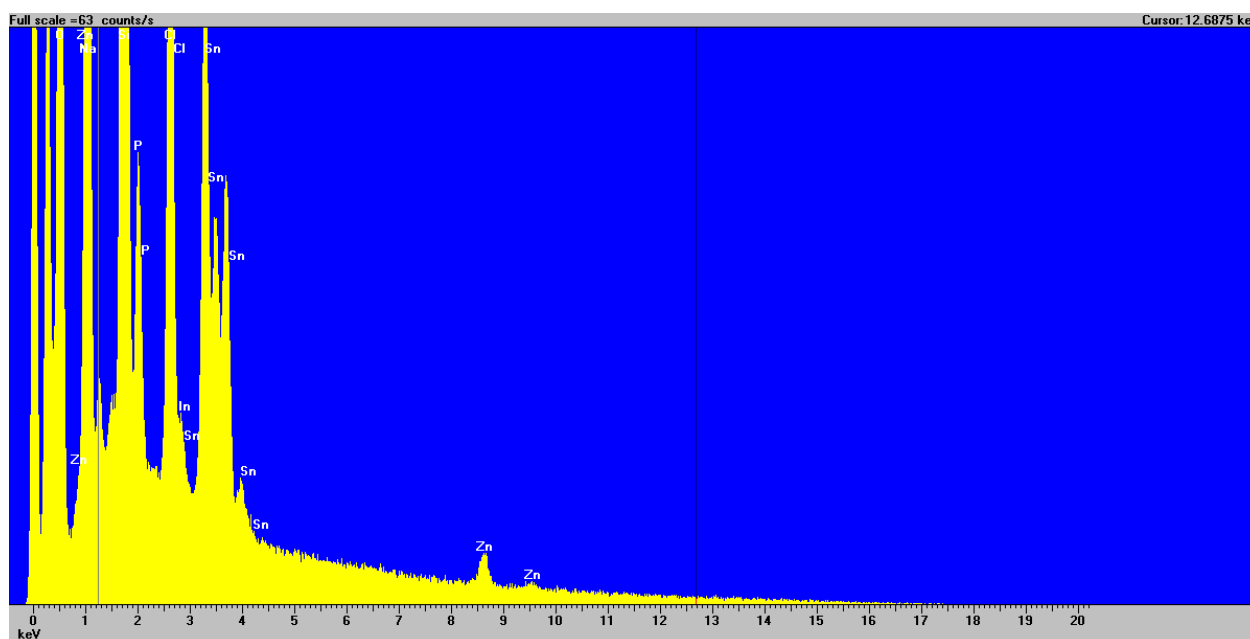


Figure 7.34: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 17 - voir Tableau 5.1)

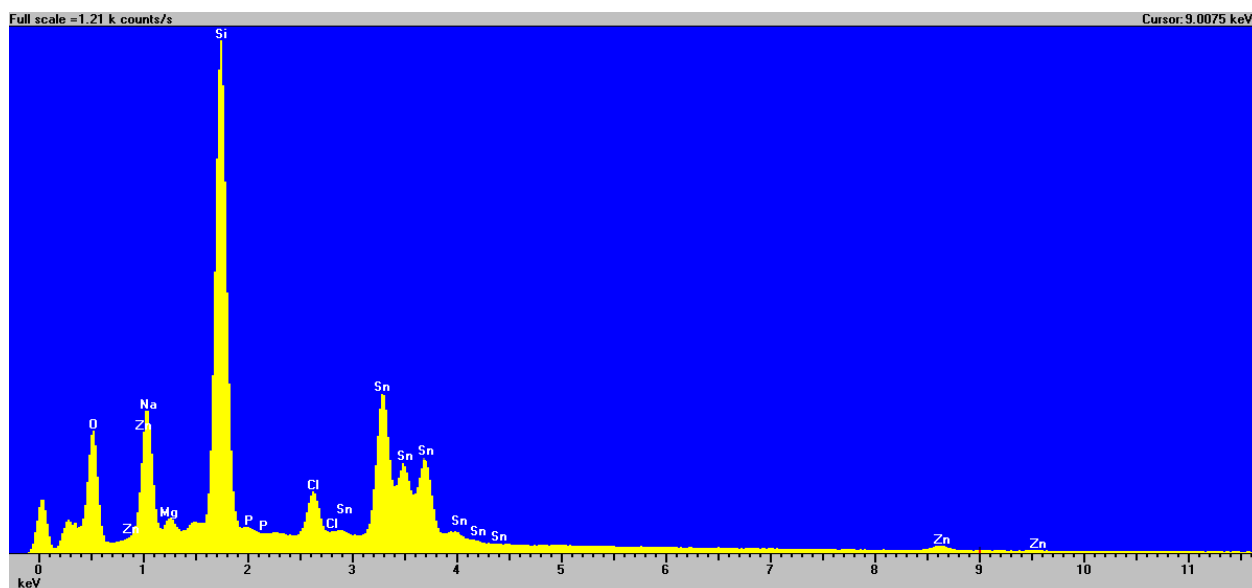


Figure 7.35: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 18 - voir Tableau 5.1)

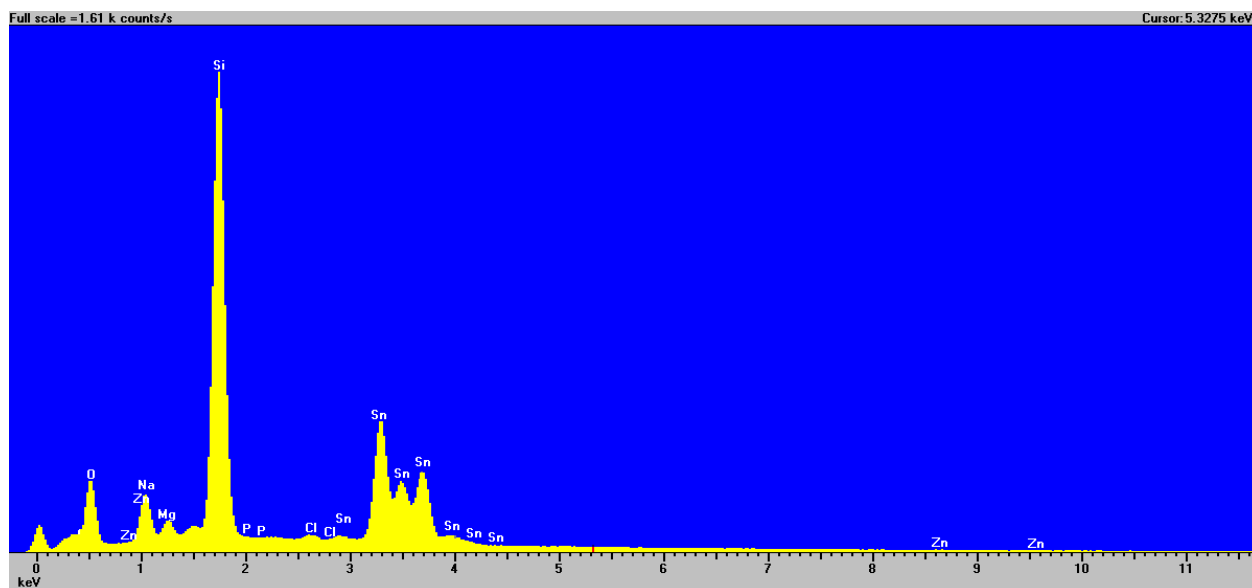


Figure 7.36: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 19 - voir Tableau 5.1)

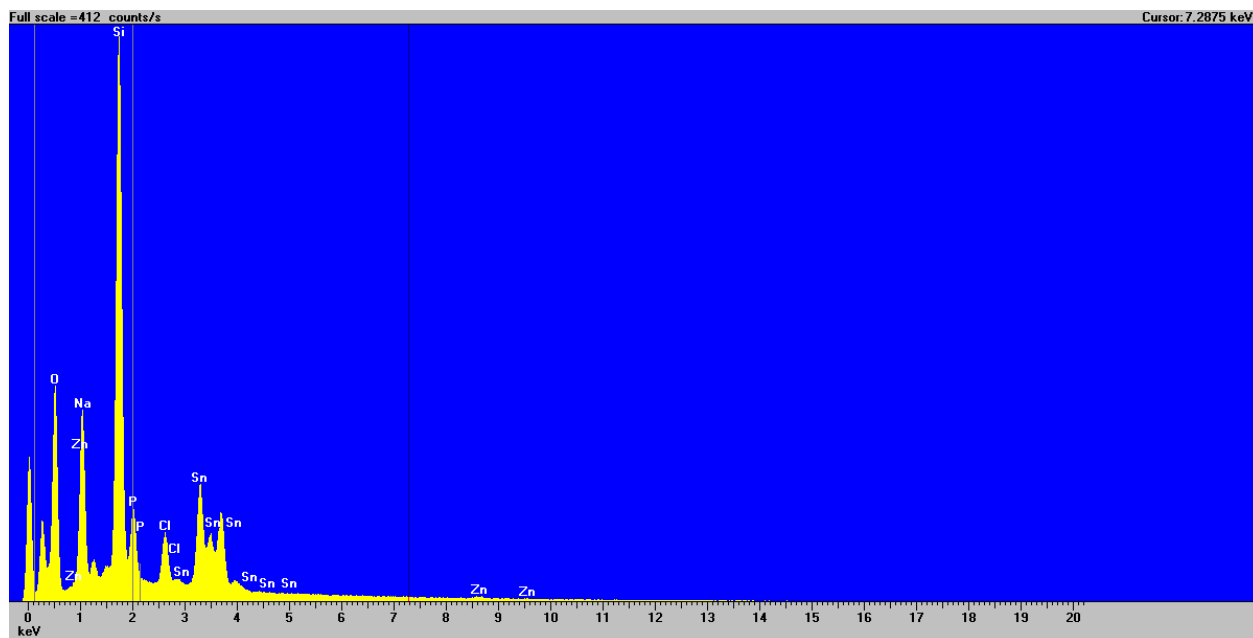


Figure 7.37: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 21 - voir Tableau 5.1)

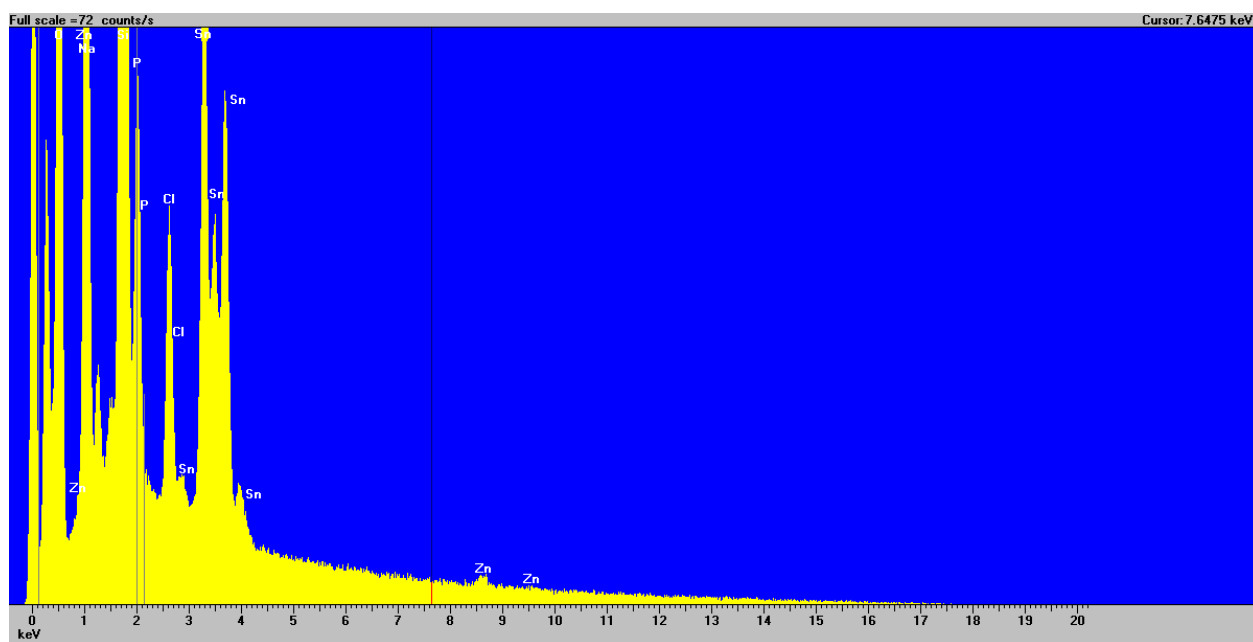


Figure 7.38: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 21 - voir Tableau 5.1)

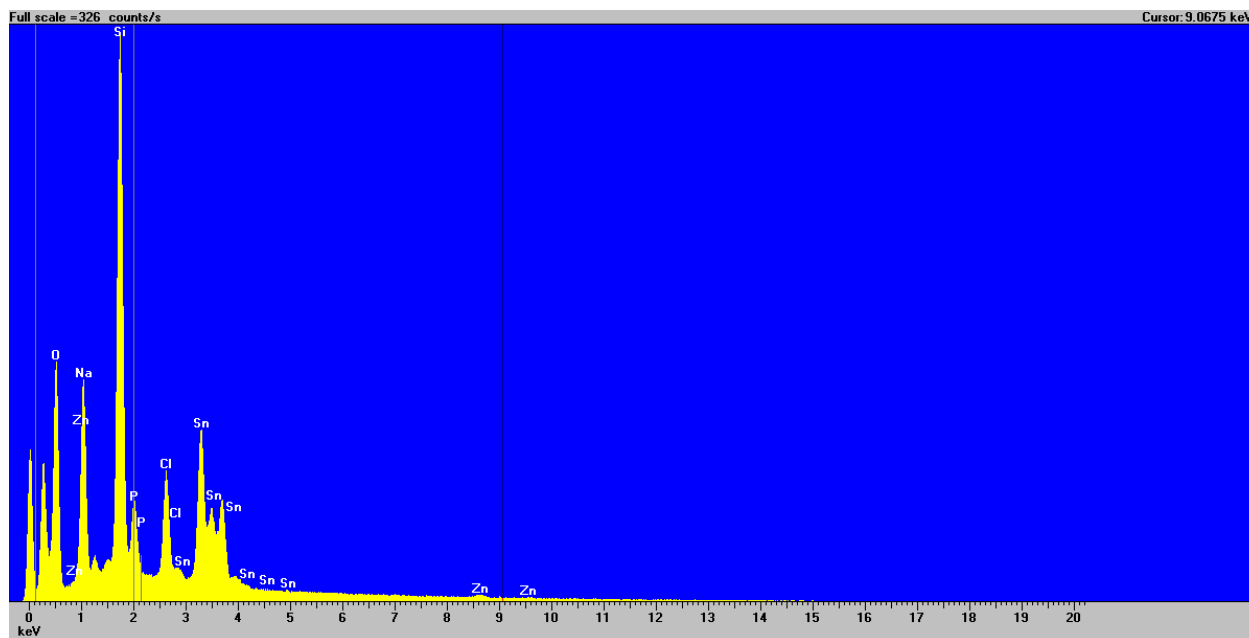


Figure 7.39: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 22 - voir Tableau 5.1)

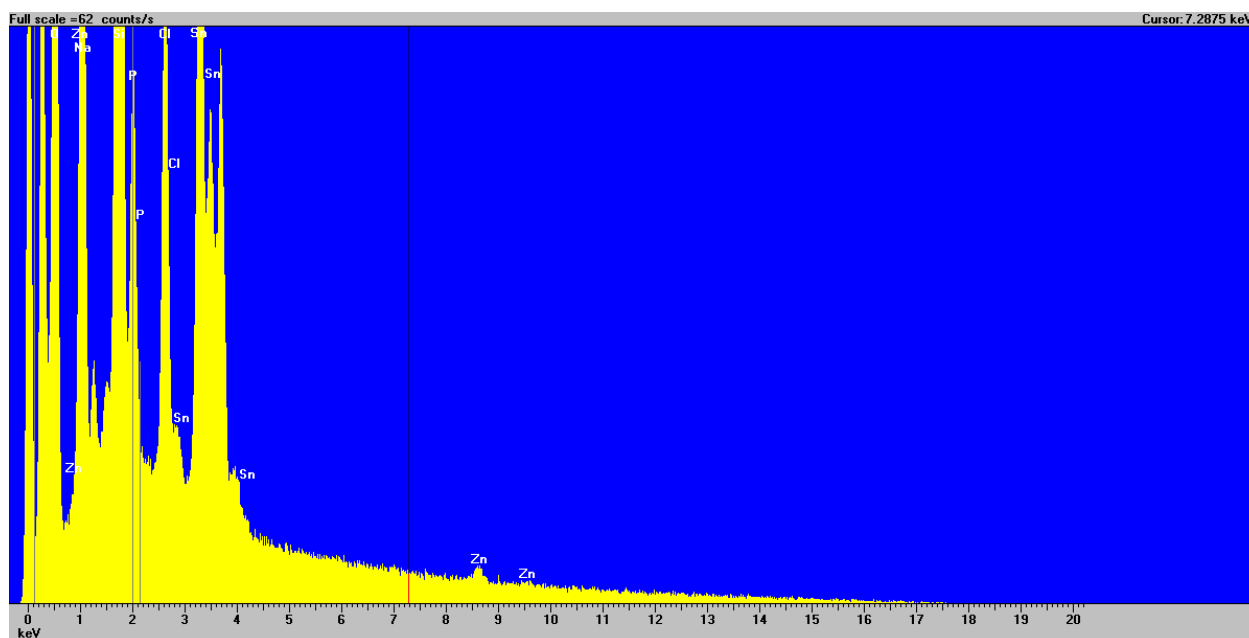


Figure 7.40: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 22 - voir Tableau 5.1)

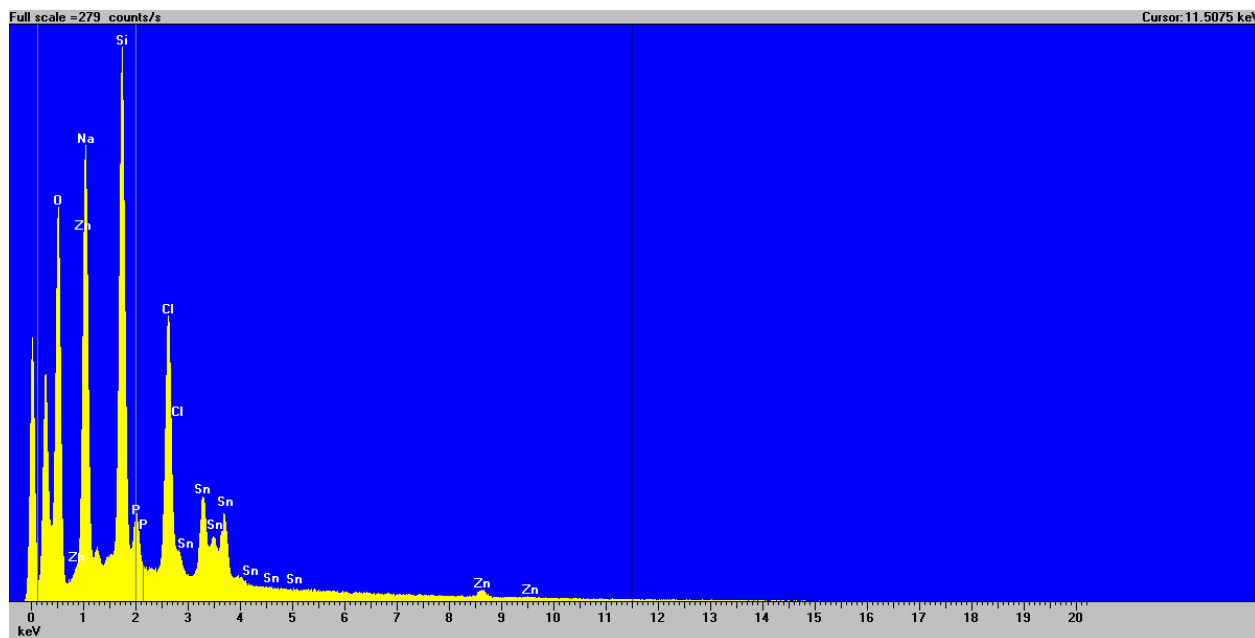


Figure 7.41: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 23 - voir Tableau 5.1)

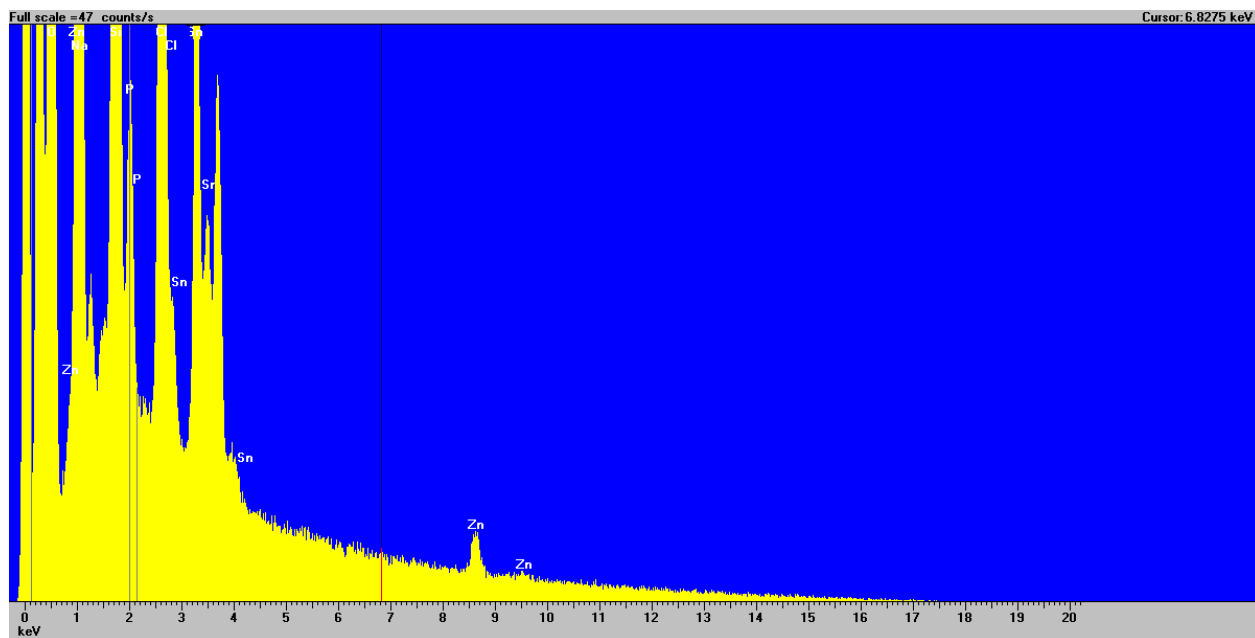


Figure 7.42: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 23 - voir Tableau 5.1)

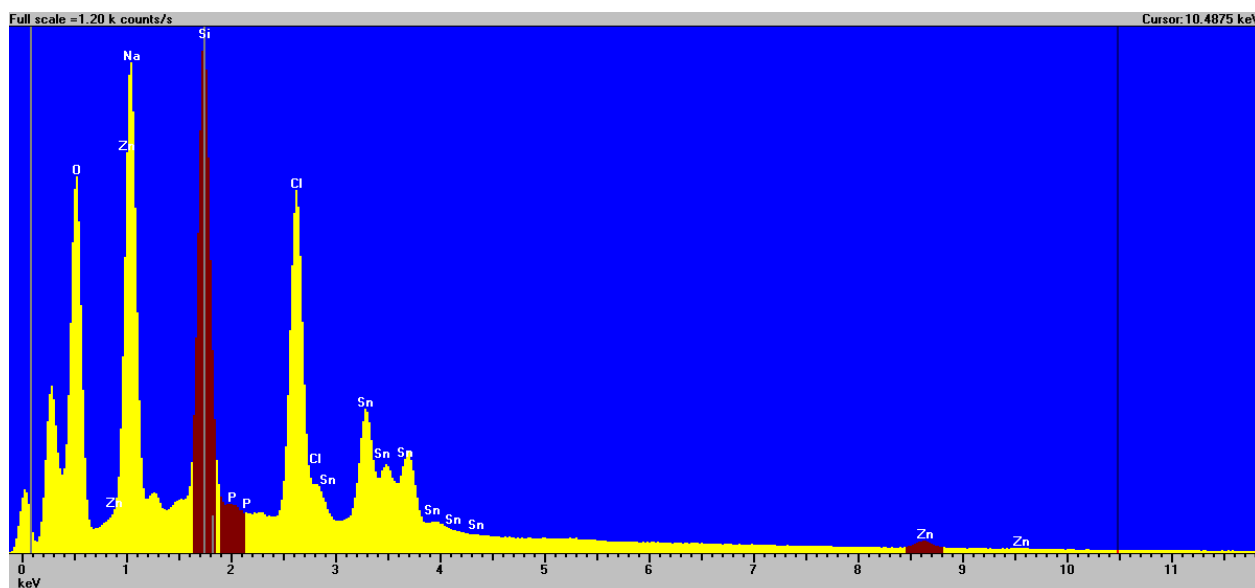


Figure 7.43: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 26 - voir Tableau 5.1)

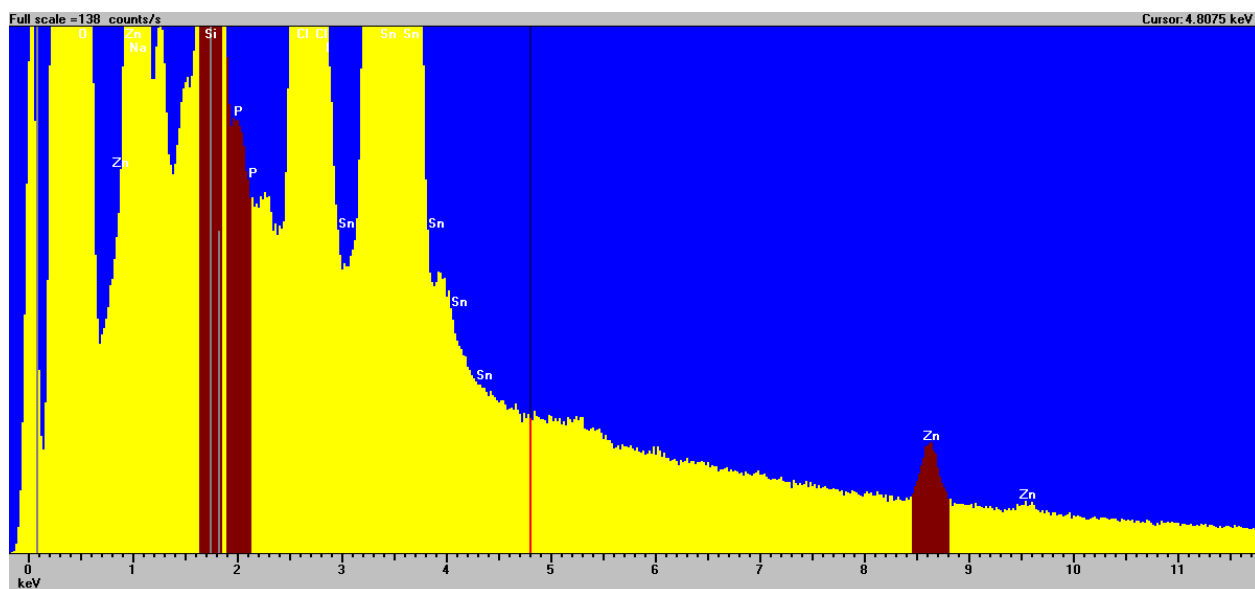


Figure 7.44: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 10, [NaCl] = 0,5M (Expérience 26 - voir Tableau 5.1)

Spectres obtenus après recuit

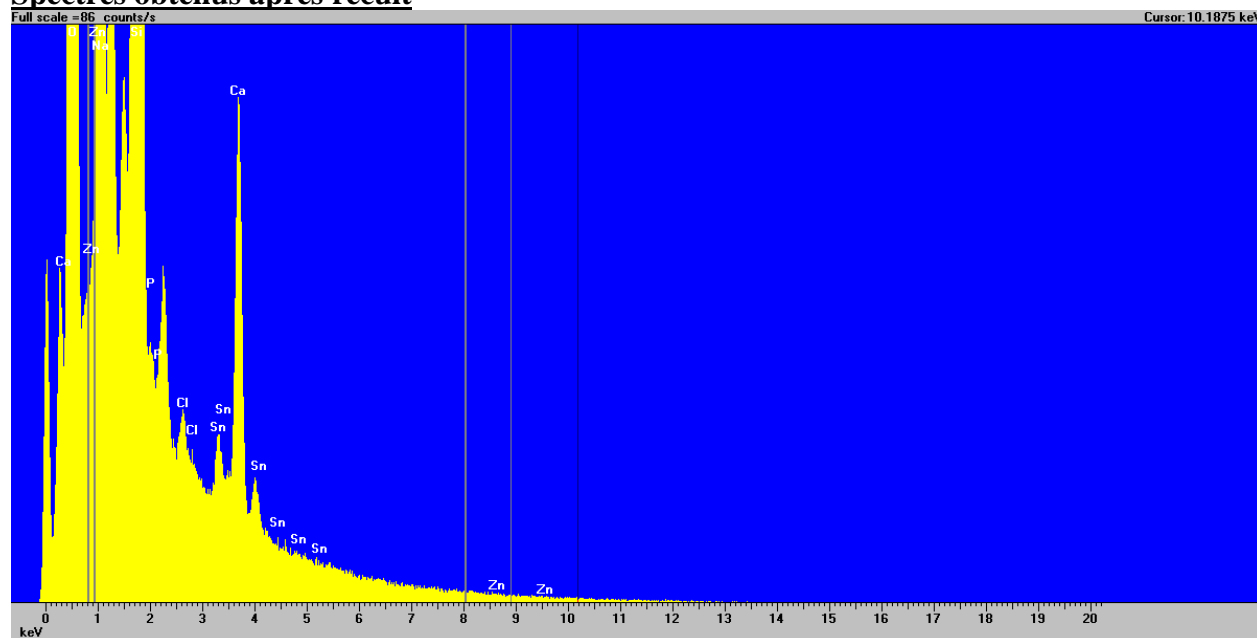


Figure 7.45: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 7 – voir Tableau 5.2)

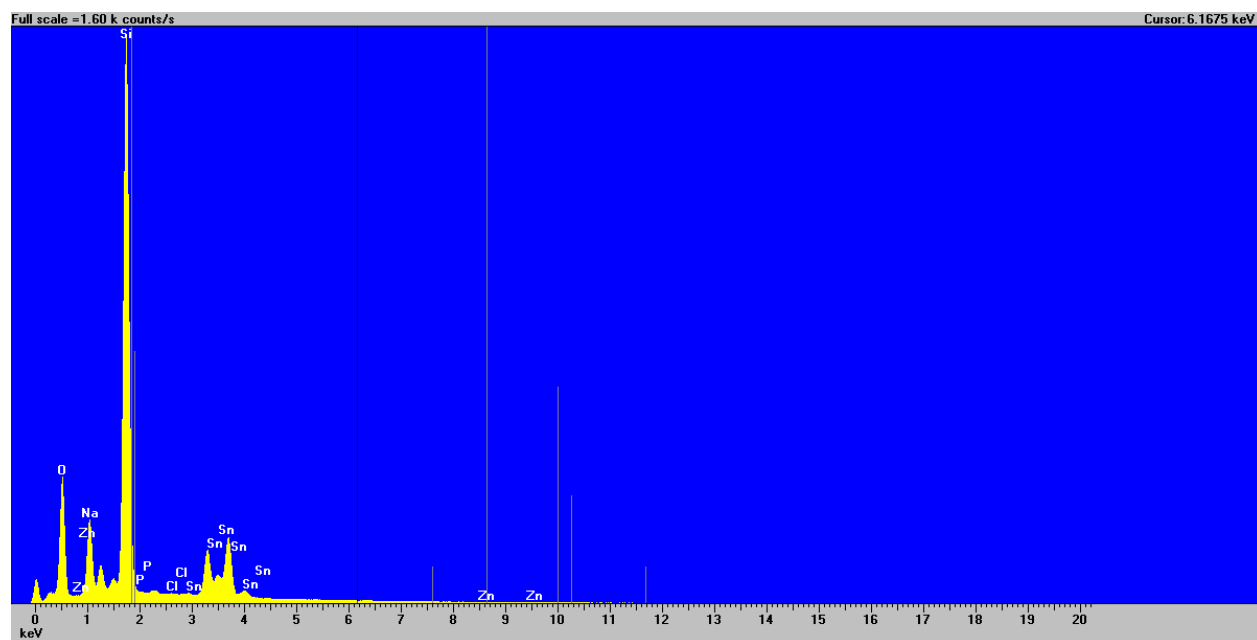


Figure 7.46: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 12 – voir Tableau 5.2)

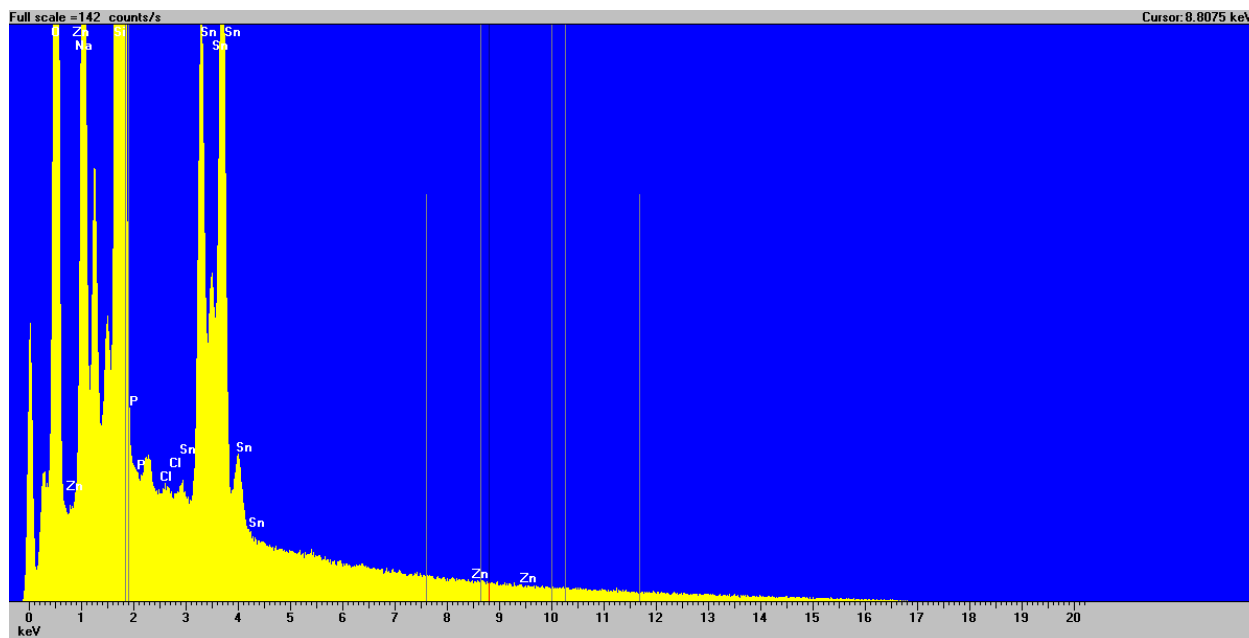


Figure 7.47: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 12 – voir Tableau 5.2)

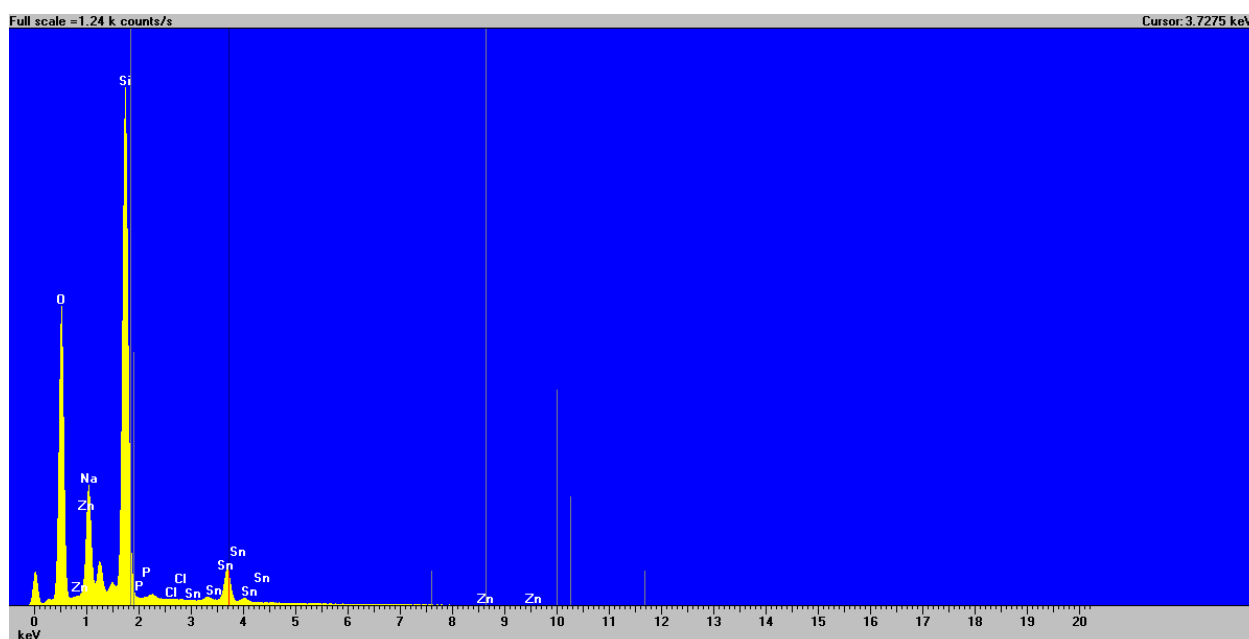


Figure 7.48: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 14 – voir Tableau 5.2)

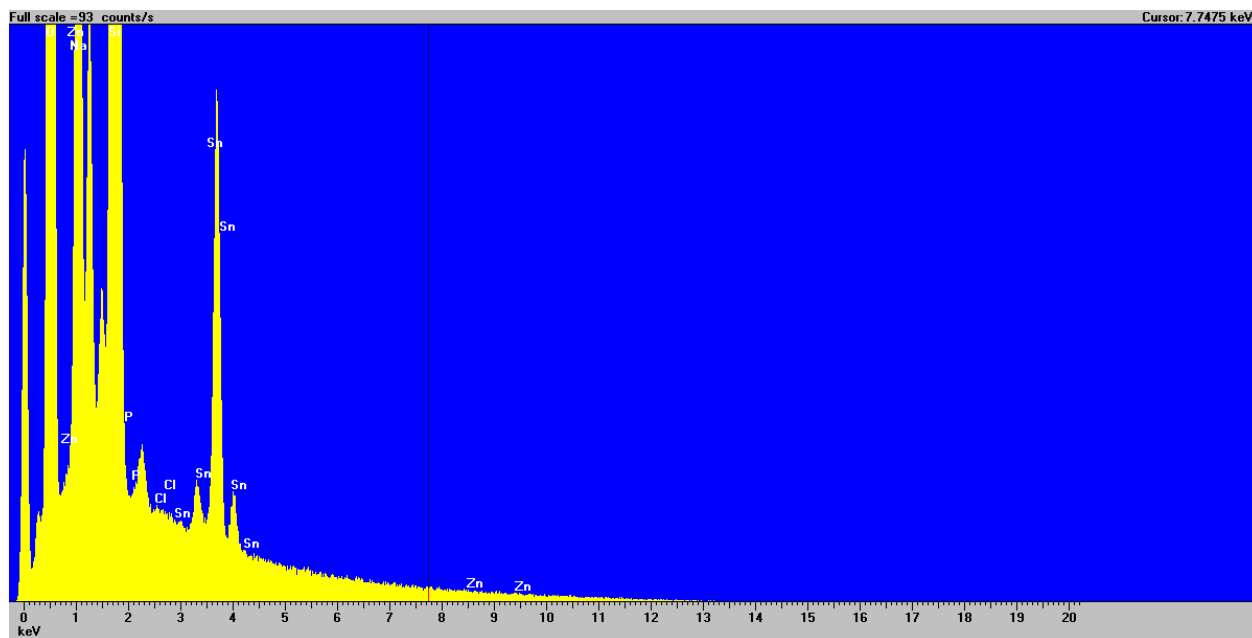


Figure 7.49: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 14 – voir Tableau 5.2)

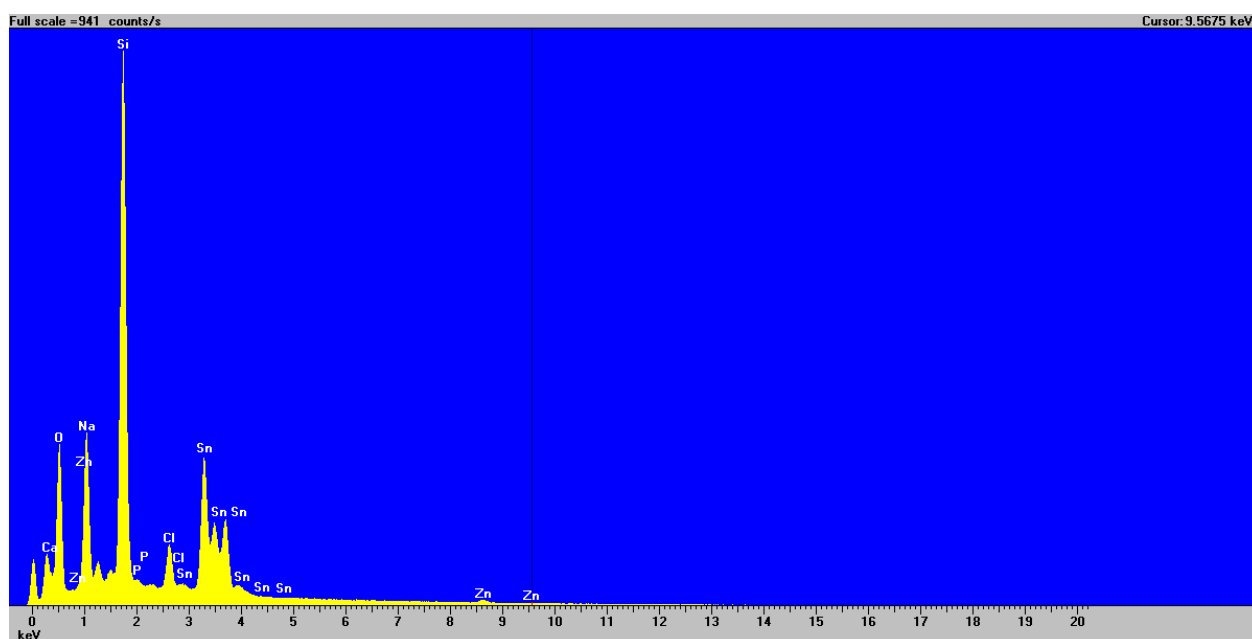


Figure 7.50: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 19 – voir Tableau 5.2)

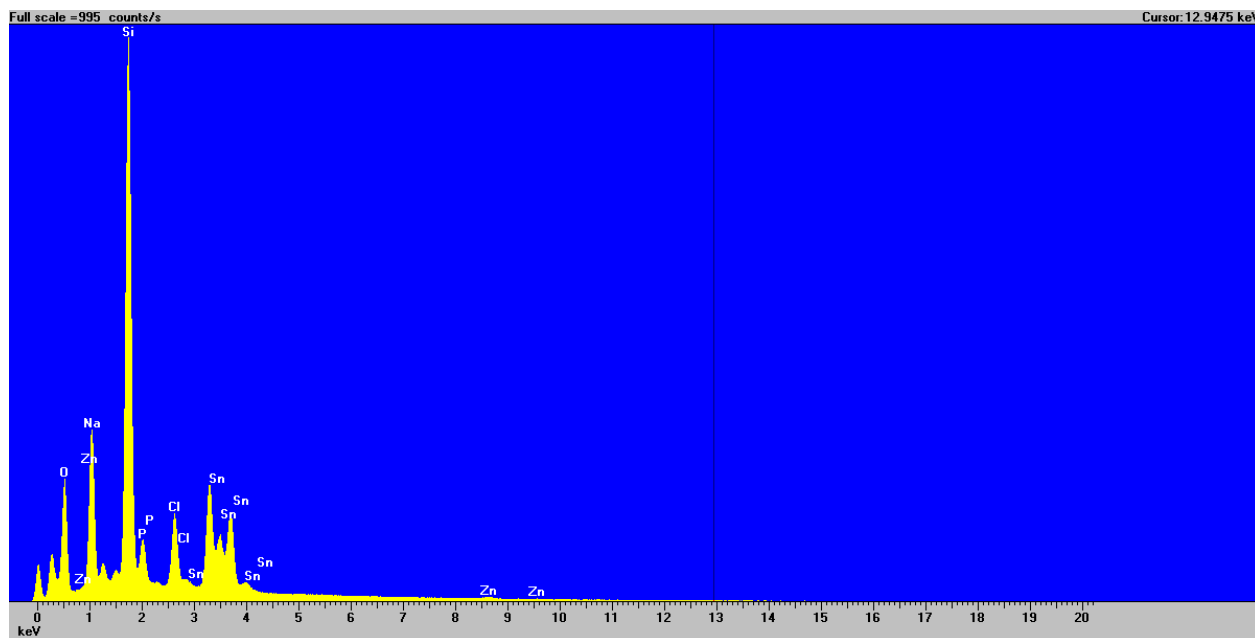


Figure 7.51: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 22 – voir Tableau 5.2)

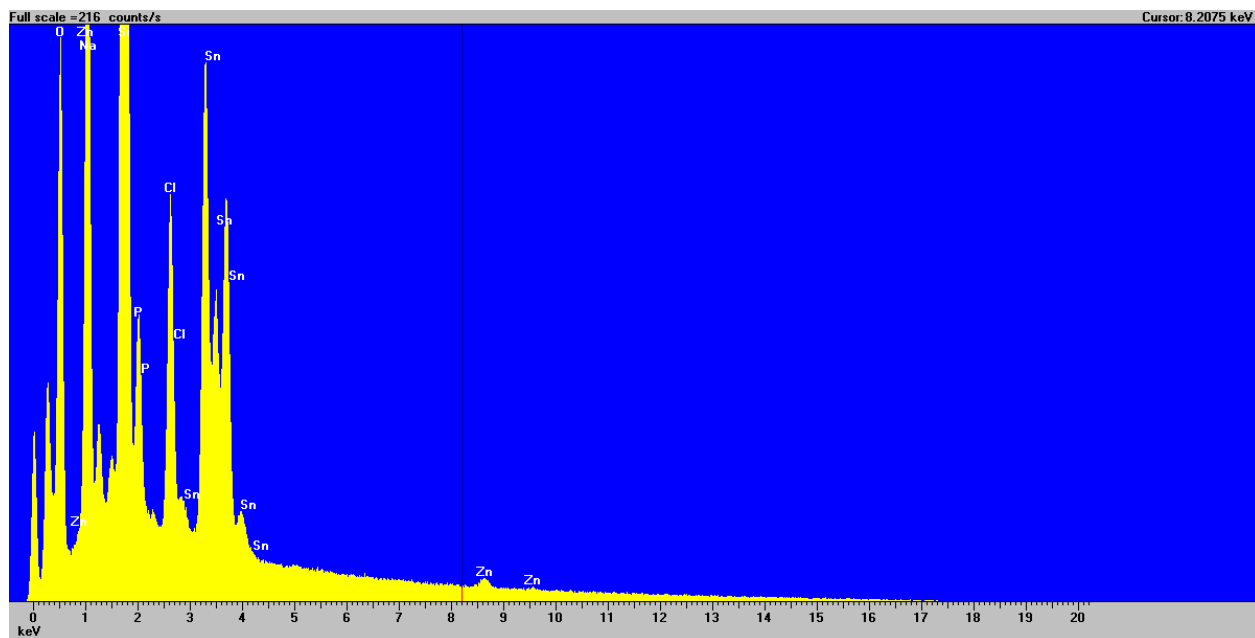


Figure 7.52: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,2, [NaCl] = 0,5M (Expérience 22 – voir Tableau 5.2)

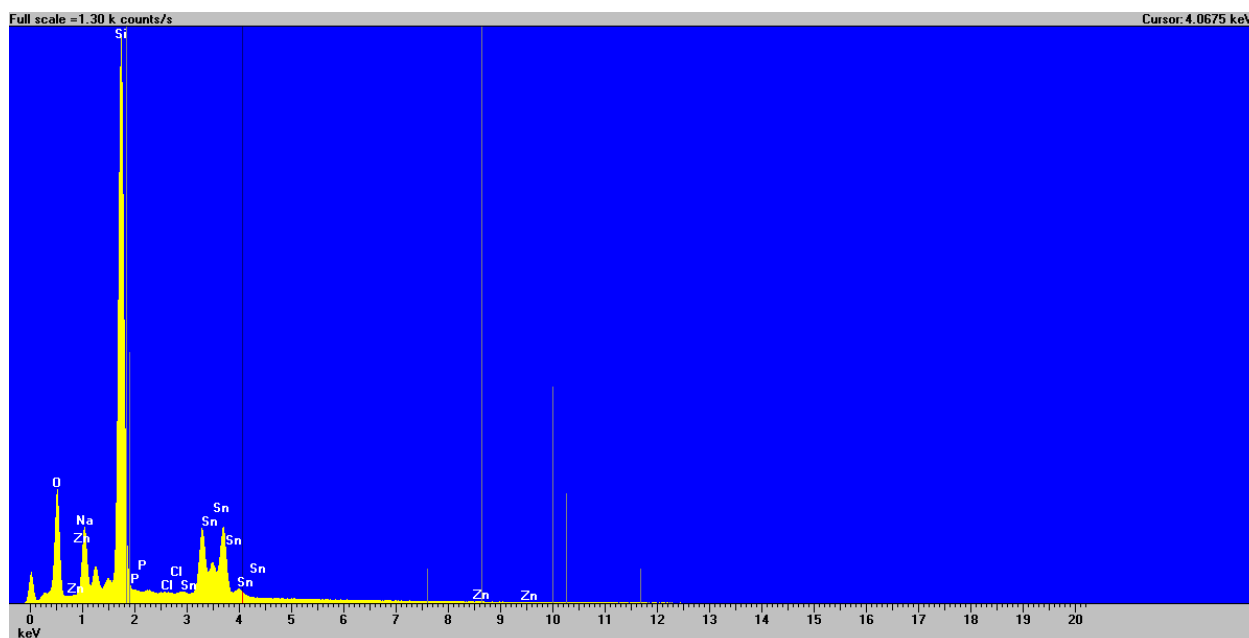


Figure 7.53: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 29 – voir Tableau 5.2)

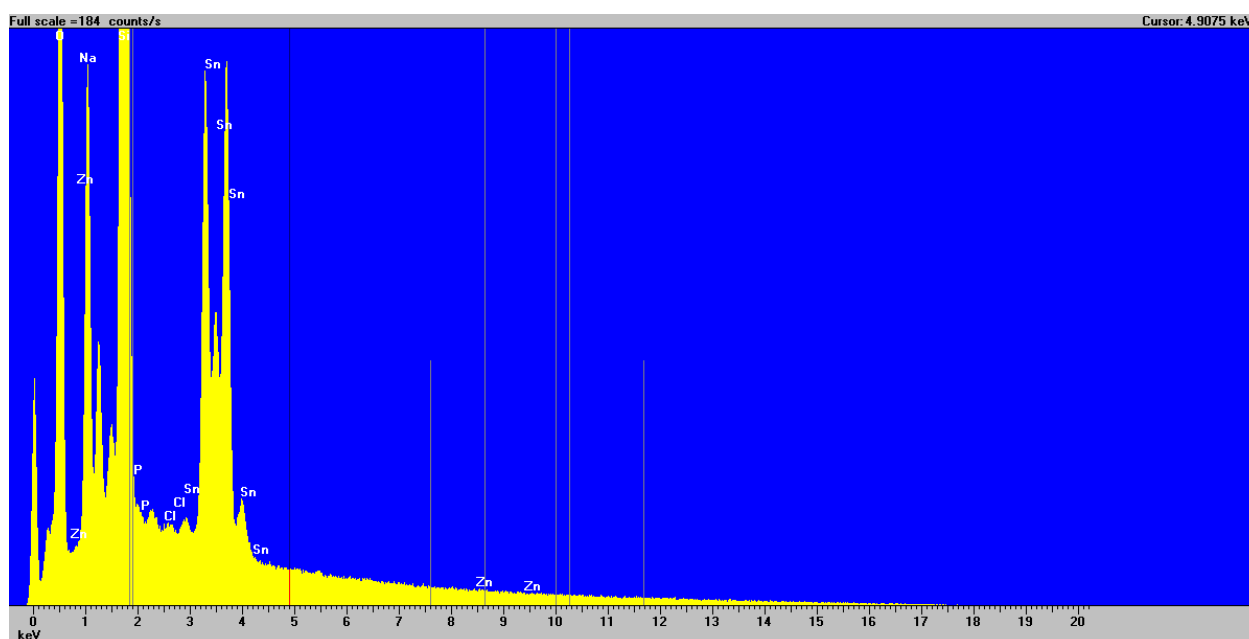


Figure 7.54: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 29 – voir Tableau 5.2)

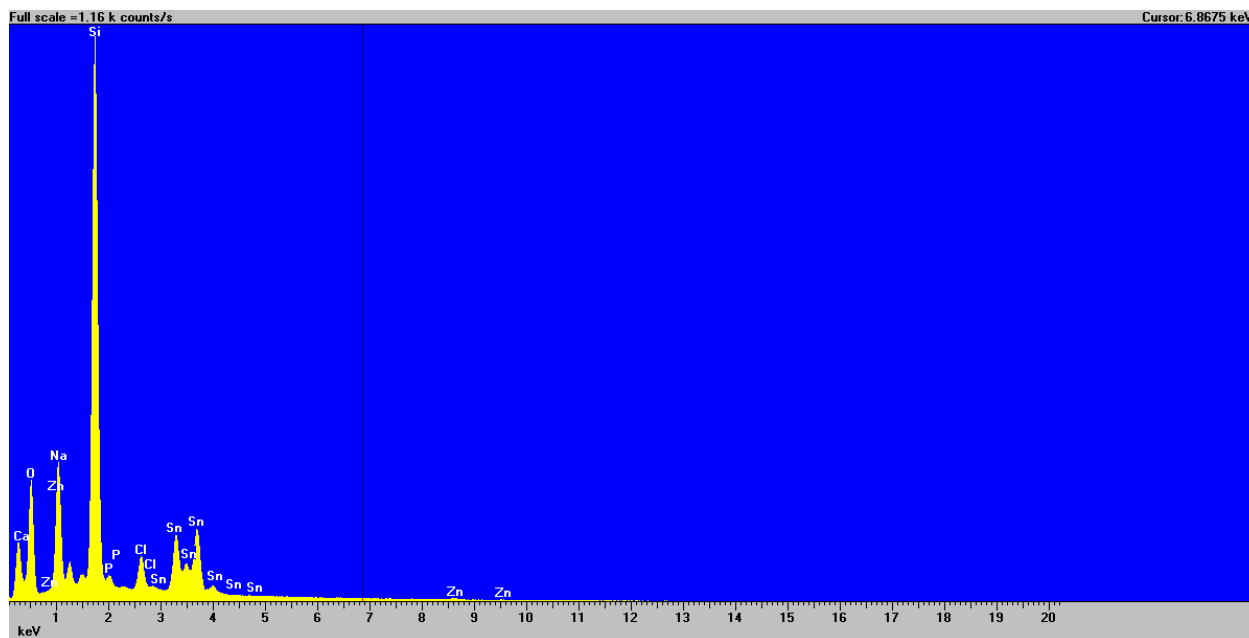


Figure 7.55: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 8 – voir Tableau 5.2)

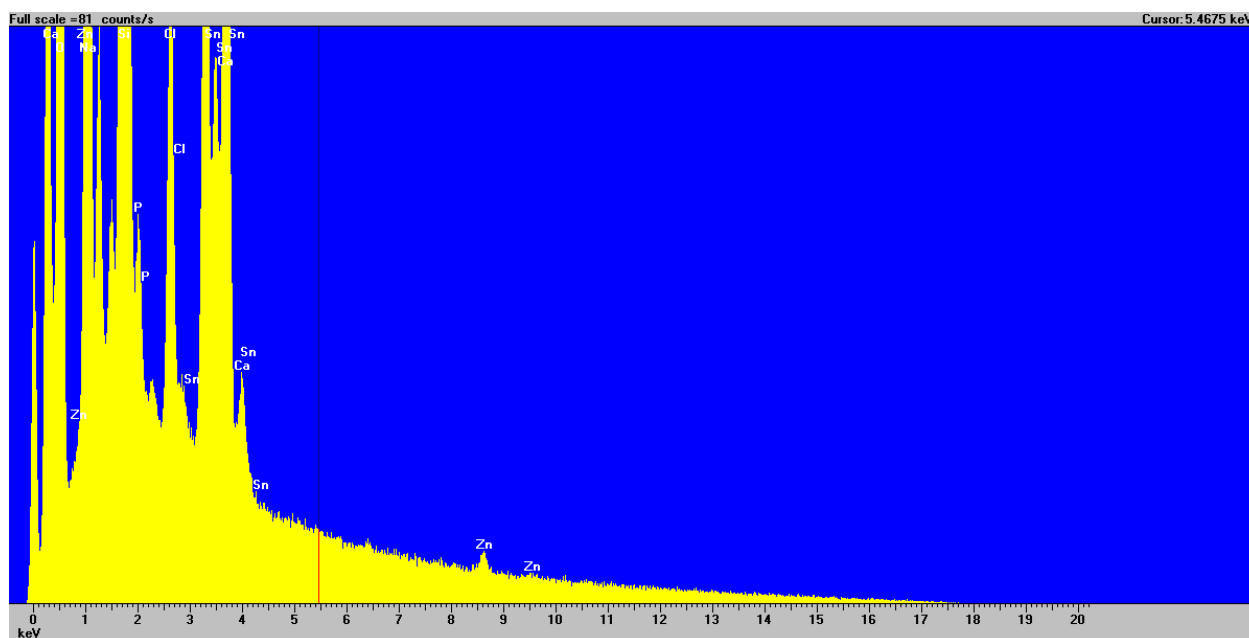


Figure 7.56: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 8 – voir Tableau 5.2)

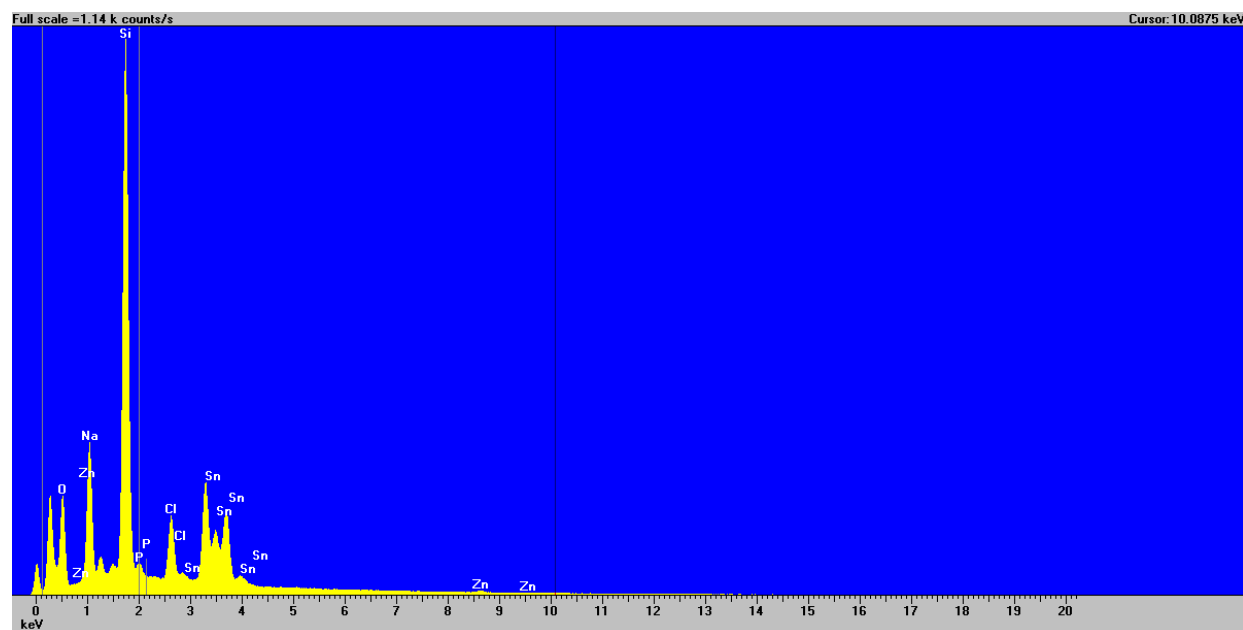


Figure 7.57: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 13 – voir Tableau 5.2)

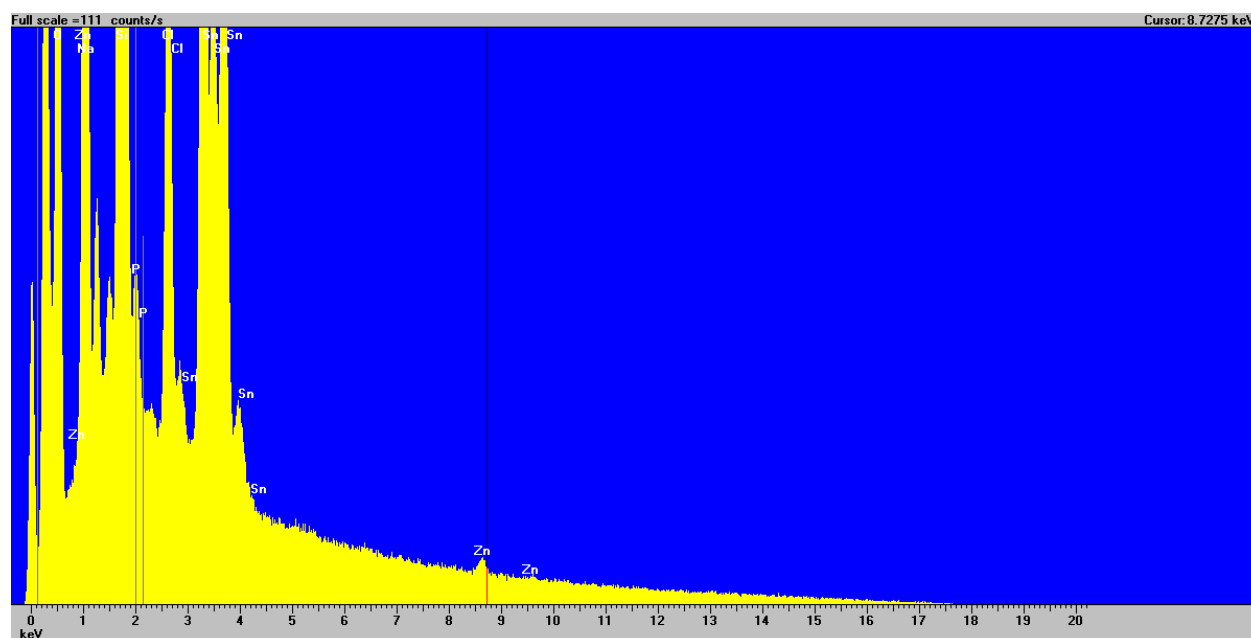


Figure 7.58: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 13 – voir Tableau 5.2)

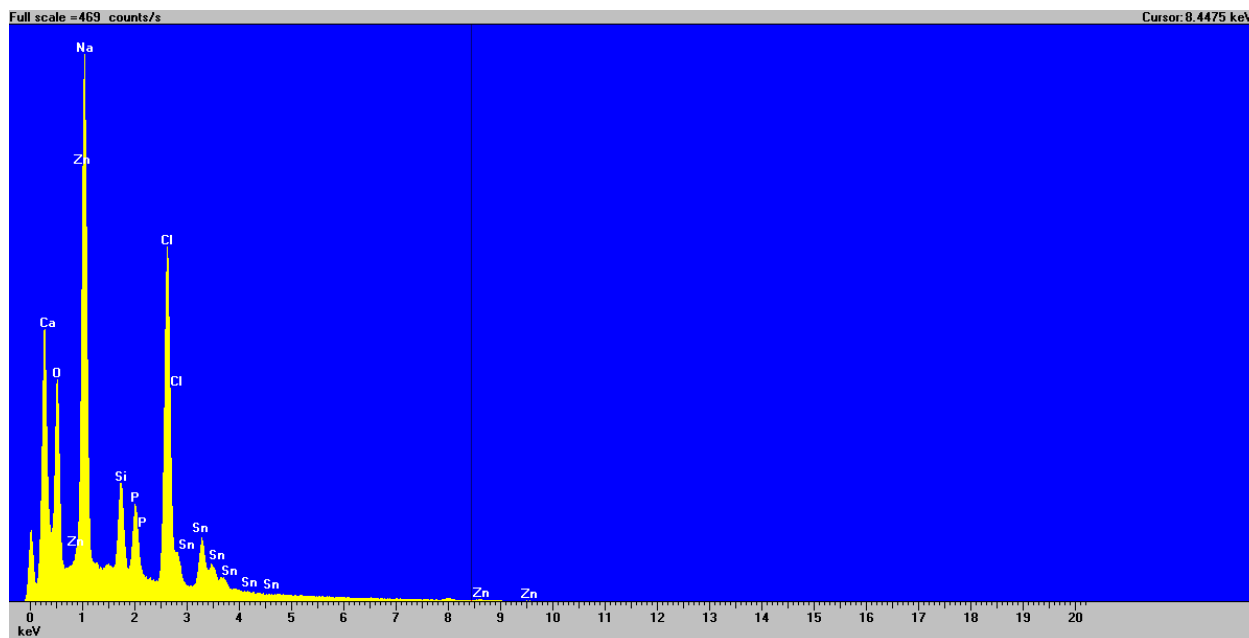


Figure 7.59: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 17 – voir Tableau 5.2)

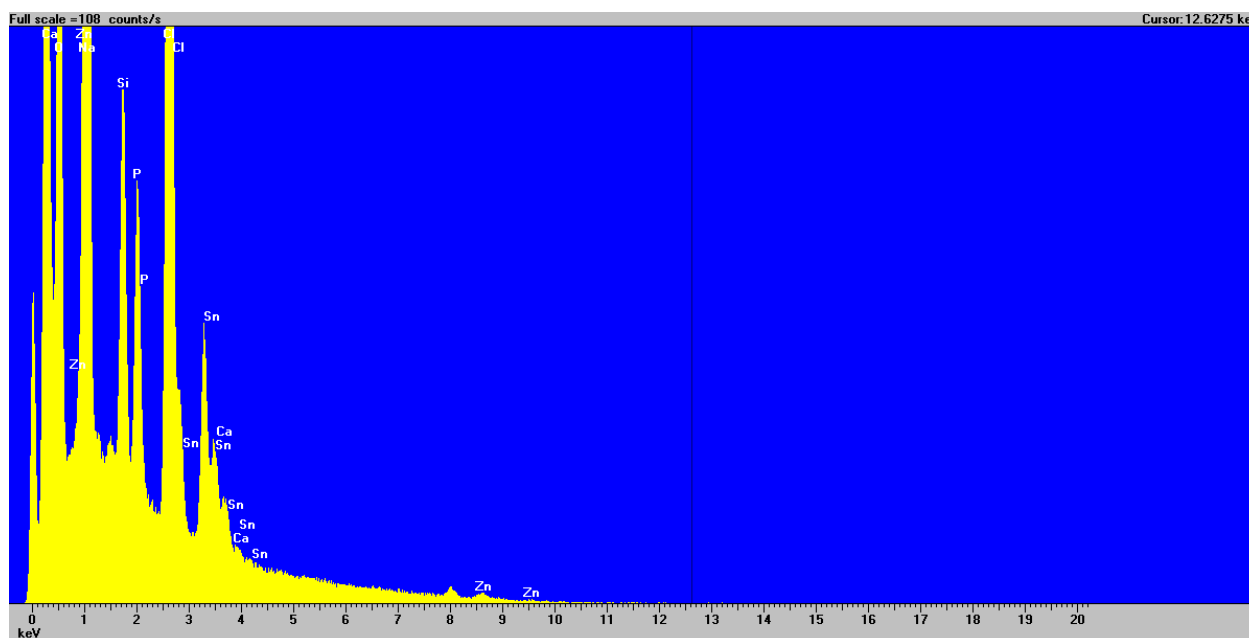


Figure 7.60: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 17 – voir Tableau 5.2)

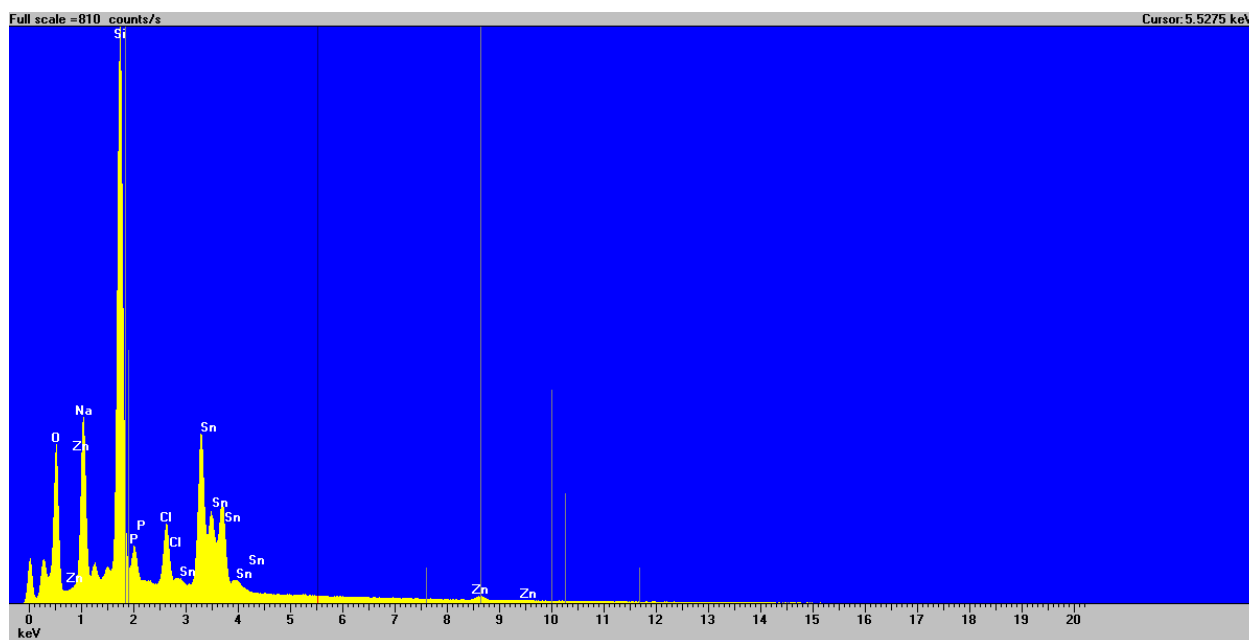


Figure 7.61: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 18 – voir Tableau 5.2)

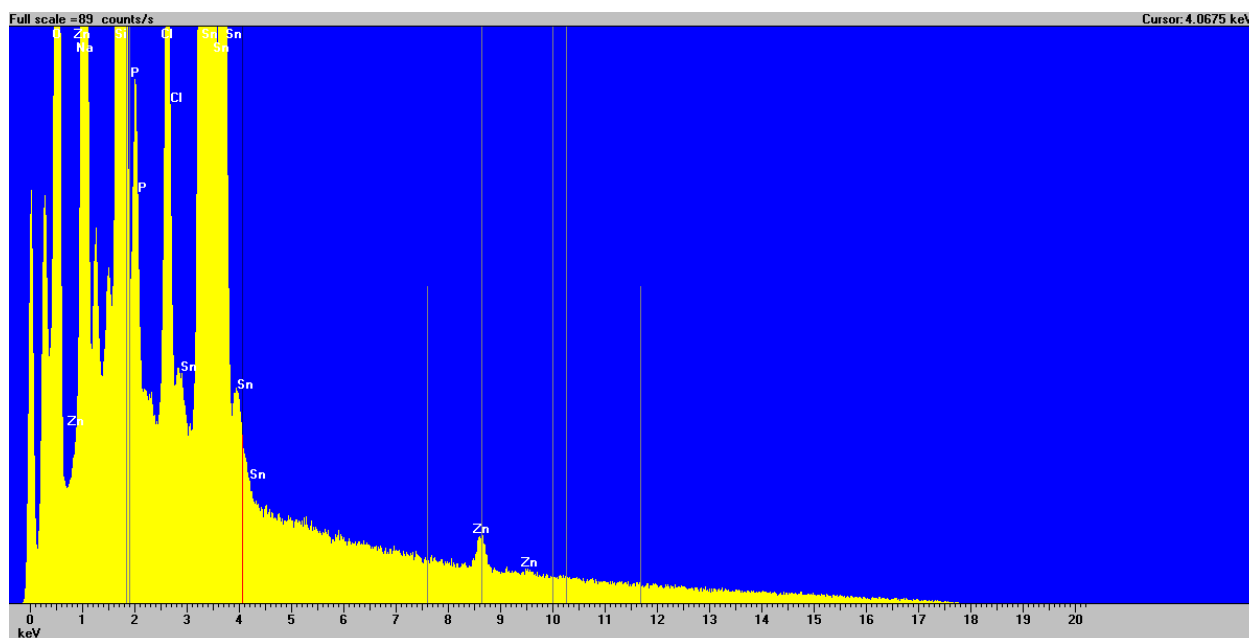


Figure 7.62: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 1M, [Zn] = 0,1M, [Zn]/[P] = 1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 18 – voir Tableau 5.2)

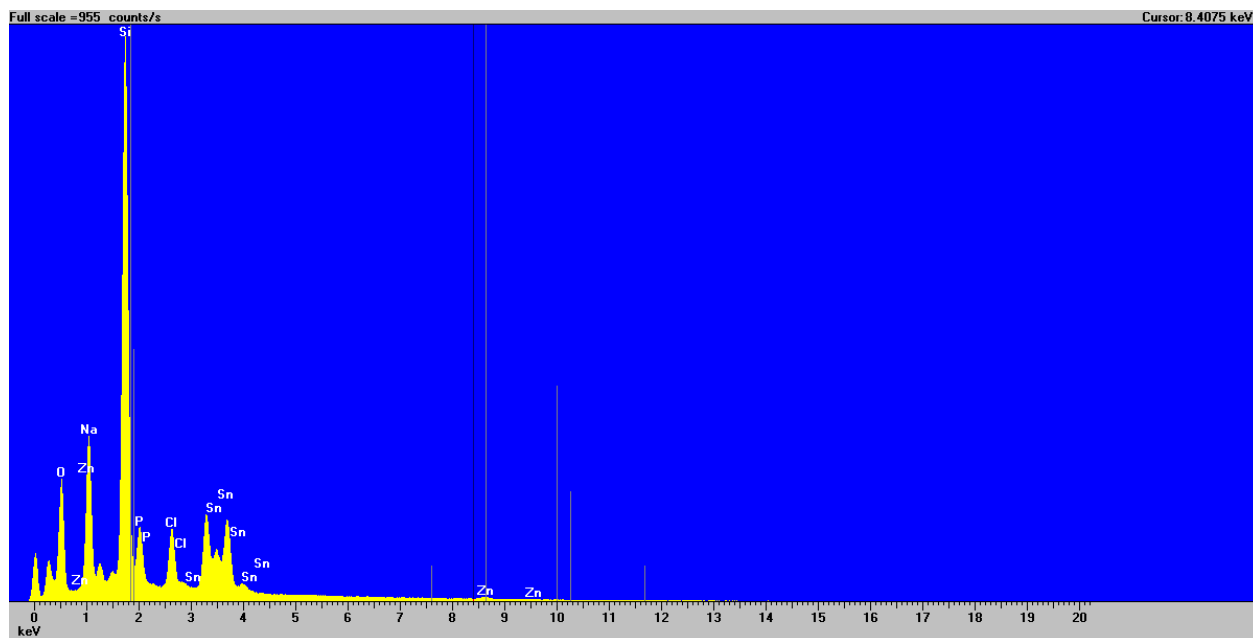


Figure 7.63: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 21 – voir Tableau 5.2)

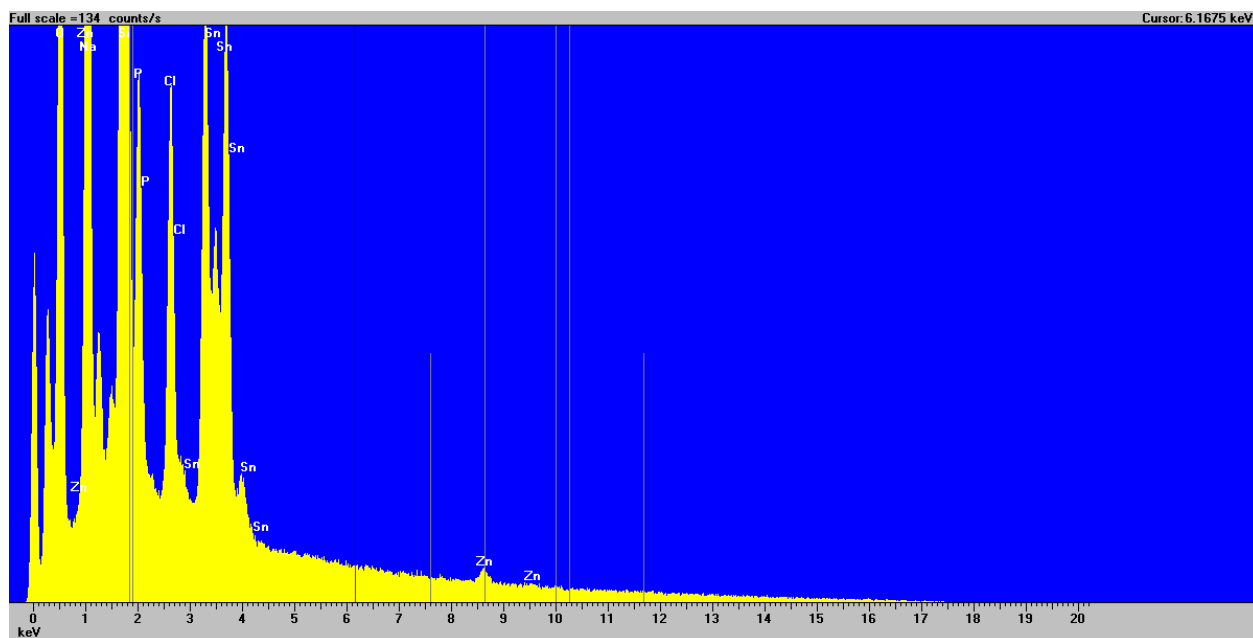


Figure 7.64: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 21 – voir Tableau 5.2)

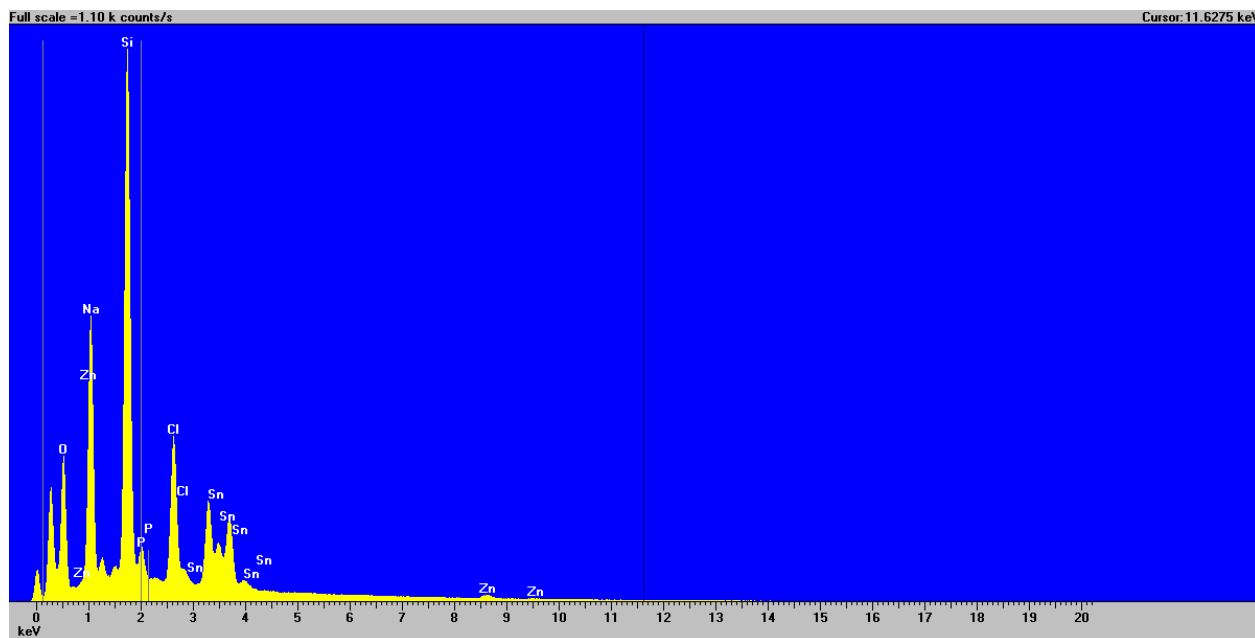


Figure 7.65: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 2M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,5, [NaCl] = 0,5M (Expérience 23 – voir Tableau 5.2)

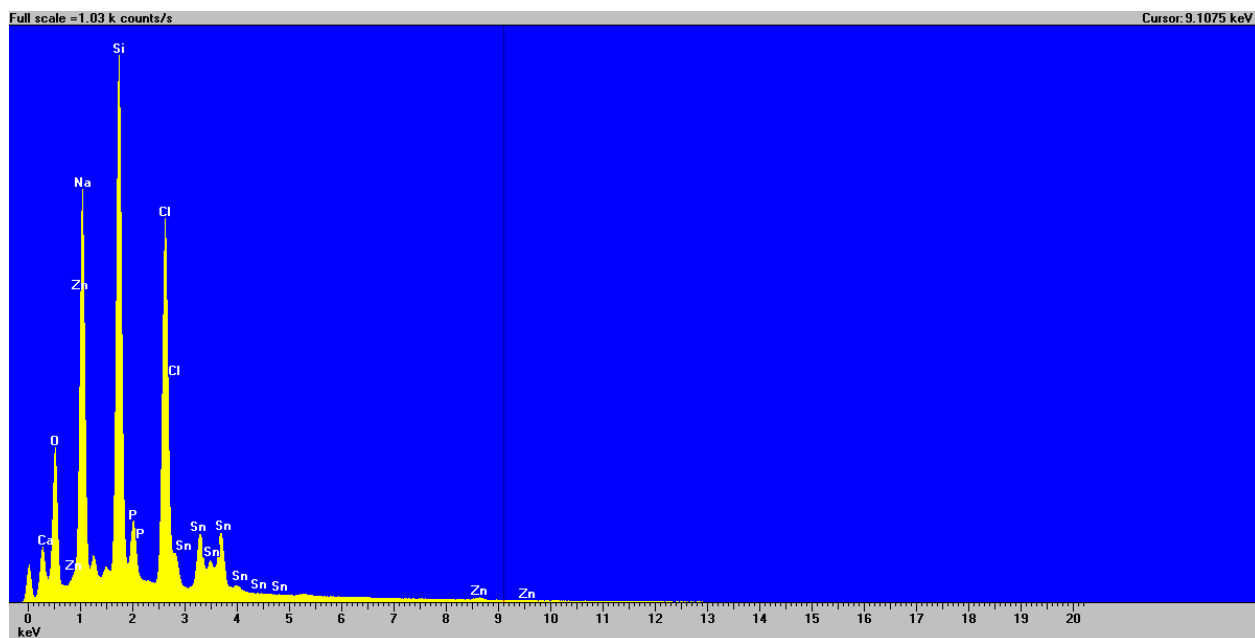


Figure 7.66: Spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 2 – voir Tableau 5.2)

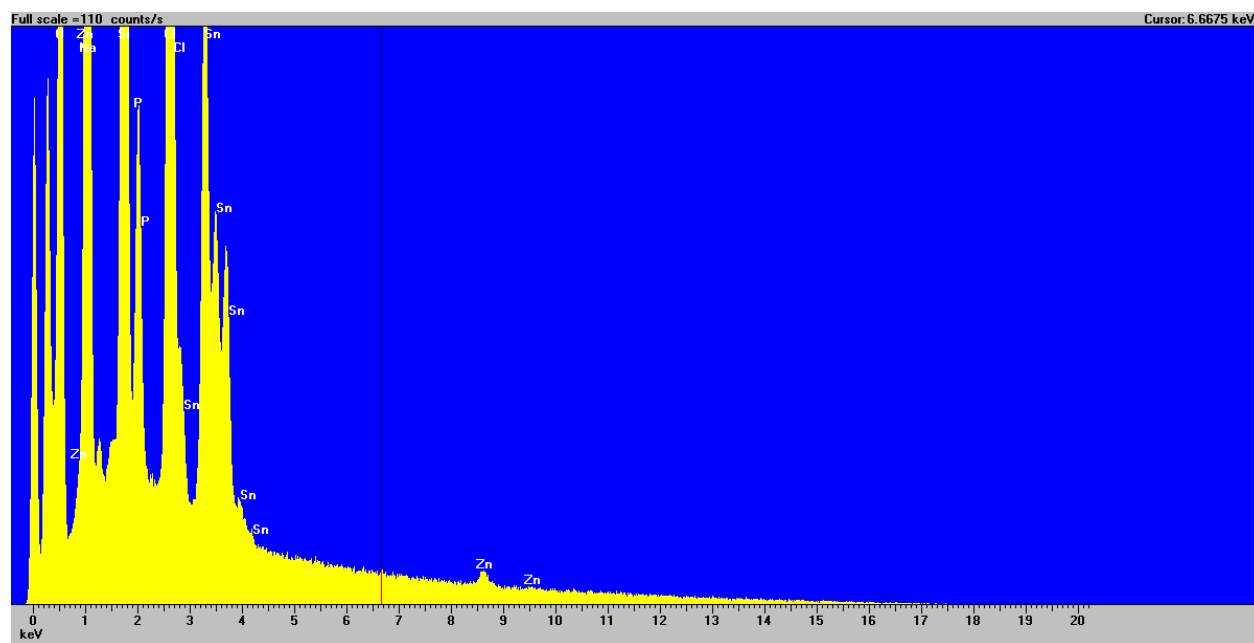


Figure 7.67: Spectre qualitatif zoomé obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 μm X 100 μm ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,1V, [glycine] = 0,5M, [Zn] = 0,01M, [Zn]/[P] = 0,1, [NaCl] = 0,5M (Expérience 2 – voir Tableau 5.2)